Band 141 April 1955 Heft 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FUR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY JUN 13 '55

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus H. Bahlsens Keksfabrik K. G. Hannover

Hess, K., Die Bedeutung von Zwickelprotein und Haftprotein im Weizenmehl für Teig, Brot und Gebäck (mit 33 z. T. farbigen Abb.) 61

Aus der Kohlenaufbereitungsabteilung der Bergbauforschungsanstalt der Staatsmijnen in Limburg (Niederlande) (Leiter: Dr. C. Krijgsman)

Meerman, P. G., Viskositätsmessung an sedimentierenden Suspensionen (mit 5 Abb.) 76

Aus der Stichting Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek, Bogor (Indonesien)

Schoon, Th. G. F., Phasonkontrast-Mikroskopie natürlicher Kautschuk-Latices (mit 7 Abb.) 82

Aus der Textilforschungsanstalt Krefeld e. V.

Juilfs, J., Zur fraktionierten Fällung von Polyamiden [2. Mitteilung über die Molekülängenverteilung von hochpolymeren Faserstoffen] (mit 14 Abb.) 88

From the Department of Chemistry, Agra College, Agra (India)

Bhattacharya, Amal K. and Abani K. Bhattacharya, Contribution to Kinetics of Slow Coagulation of Lyophobic Sols by Visco-metric Method [Part I – Arsenious Sulphide Sol] (with 7 Figures) 95

From the Department of Chemistry and Chemical Engineering, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (India)

Gupta, S. L., Effect of Indifferent Electrolytes on the Behaviour of Surface Active Substances at the Dropping Mercury Electrode (with 5 figures) 100

From the Department of Chemistry and Chemical Engineering, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (India)

Gupta, S. L., The Study of Mutual Coagulation of Colloids by the Dropping Mercury Electrode Capacity Measurements . . . 102

Aus den Chemical Laboratories, Meerut College, Meerut, und dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (Indien)

Banerji, S. K., A. K. Dey und S. Ghosh, Weitere Untersuchungen über Zinkoxydhydrat [Teil II: Dialyseversuche über die Bildung von Zinkat-Ionen bei der Wiederauflösung des Zinkhydroxyds in Alkali] . . 104

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Indien

Kulrestha, N. K., A. K. Dey und S. Ghosh Untersuchungen über hydratisiertes Zinnoxyd [Teil II: Konduktometrische Untersuchung der Fällung und Hydrolyse] (mit 5 Abb.) 106

Wissenschaftlicher Kurzbericht

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten der Universität München

Mach, W. J., Nachweis speziell von hochverdünnten Elektrolyten und Solen durch Ionentauscher-Meßzellen 109

Tagungsbericht

Gruner, E.-(Mettlach/Saar), I. Third National Clay Minerals Conference of the Clay Mineral Commitee of the National Research Council [26.–29. Oktober 1954 in The Rice Institute, Houston, Texas]; II. Tonmineral-Tagung im Rahmen des 3. Internationalen Kongresses der Internationalen Kristallographischen Gesellschaft [21.–30. Juli 1954 in der Sorbonne, Paris] 110

Bücherbesprechungen 113

Referate 116

Berichtigung

Inouye, K., T. Uchibori und T. Katsurai, Über die Beschleunigung der Sedimentation im Gefäß, welches aus zwei Rohren von verschiedenen Durchmessern besteht [Kolloid-Z. **139**, 167–170 (1954)] 124

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14,** Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25a,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 141 April 1955 Heft 2

Aus H. Bahlsens Keksfabrik K. G. Hannover

Die Bedeutung von Zwickelprotein und Haftprotein im Weizenmehl für Teig, Brot und Gebäck*)

Von Kurt Hess

Mit 33 z. T. farbigen Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln (Eingegangen am 2. Februar 1955)

In der vorangehenden Mitteilung (1) wurde über Nachweis und Trennung von zwei verschiedenen Proteinen im Mehlendosperm berichtet, die entsprechend ihrer morphologischen Anordnung im Nährgewebe des Korns als Haftprotein (angeordnet auf der Oberfläche der Stärkekörner) und Zwickelprotein (angeordnet in den zwickelartigen Räumen zwischen den Stärkekörnern der Endospermzellen) bezeichnet wurden.

Im folgenden werden beide Proteine auf ihre Funktionen bei der Teigbildung untersucht, wobei weitere charakteristische Unterschiede hervorgetreten sind, die sich durch ein verschiedenartiges elektrochemisches Verhalten (verschiedene isoelektrische Punkte [IEP] bzw. verschiedenes Salzbildungsvermögen) begründen lassen. Der dabei gewonnene Einblick weist unmittelbar auf bisher ungelöste Fragen über den Aufbau von Teig- und Gebäckkrume, die im Zusammenhang mit der Isolierung von Kleber- und Stärkegerüst aus Gebäcken verschiedener Herstellung durch mikroskopische Untersuchungen und Oberflächenbestimmungen im Vergleich mit denen der Ausgangsgebäcke einer befriedigenden Beantwortung zugeführt werden konnten.

Unterschiedliches Verhalten von Zwickelprotein und Haftprotein bei der Teigbildung

Nachdem die beiden Proteine außer im Lipoidgehalt durch Röntgenaufnahmen und elektronenmikroskopische Beobachtungen unterschieden werden konnten, wobei sich neustens der Fibrillenfilz des Haftproteins auch unmittelbar an Weizenkornschnitten elektronenmikroskopisch nach dem Matrizen-Abdruckverfahren darstellen ließ (2), ergaben sich weiterhin Unterscheidungsmerkmale bei der Teigbildung und der Kleberisolierung durch Auswaschen.

Es wurden die teigbildenden Eigenschaften von Haftprotein an der bei der Trennung nach dem Schwere-Sinkverfahren in Tetrachlorkohlenstoff/Benzol gewonnenen Fraktion Haftprotein/Stärke (Protein mit Stärke fest verhaftet) und dem stärkefreien Zwickelprotein in Mischung mit Weizenstärke im Verhältnis Haftprotein: Stärke des Mehles sowie auch im natürlichen Verhältnis Protein: Stärke im Mehl untersucht.

Zur Prüfung der Teigbildung wurde der Farinograph von Brabender herangezogen, bei dem die beim Kneten erforderliche Kraft mit einem Dynamometer zeitlich verfolgt und auf eine Registriereinrichtung übertragen wird.

Die mechanischen Eigenschaften von Mehlteigen hängen von einer Vielzahl von Faktoren wie Wasserbindung durch Eiweiß und Stärke, Verhältnis isolierter Stärkekörner zu Endospermteilen, Zahl der verletzten Stärkekörner, Gleitung der Teilchen gegeneinander (Einfluß von schmierend wirkenden Bestandteilen wie Wasser oder Fett) u. a. ab. Hinzu kommt, daß sich die Faktoren in ihrer Wirkung beeinflussen. Will man also die Bedeutung eines Faktors, wie z. B. den für Haftprotein auf der Stärkeoberfläche oder den für Zwickelprotein im Farinographen prüfen, so muß man sich darüber klar sein, daß gegebenenfalls mit dieser Variation auch andere Faktoren geändert werden, die man dabei weniger in der Hand hat. Um den Einfluß der beiden Proteinarten möglichst klar herauszuarbeiten, wurden daher vergleichsweise auch die Farinogramme des Ausgangsmehles vor und nach Durchführung der Hilfsoperationen aufgenommen, die für die Trennung von Zwickelprotein und Haftprotein/Stärke erforderlich sind.

*) Über Teile der vorliegenden Abhandlung ist erstmalig am 1. 6. 1954 auf dem X. Internationalen Kongreß der Ernährungsindustrien in Madrid sowie am 6. 9. 1954 auf der Bäckereitagung in Detmold berichtet worden.

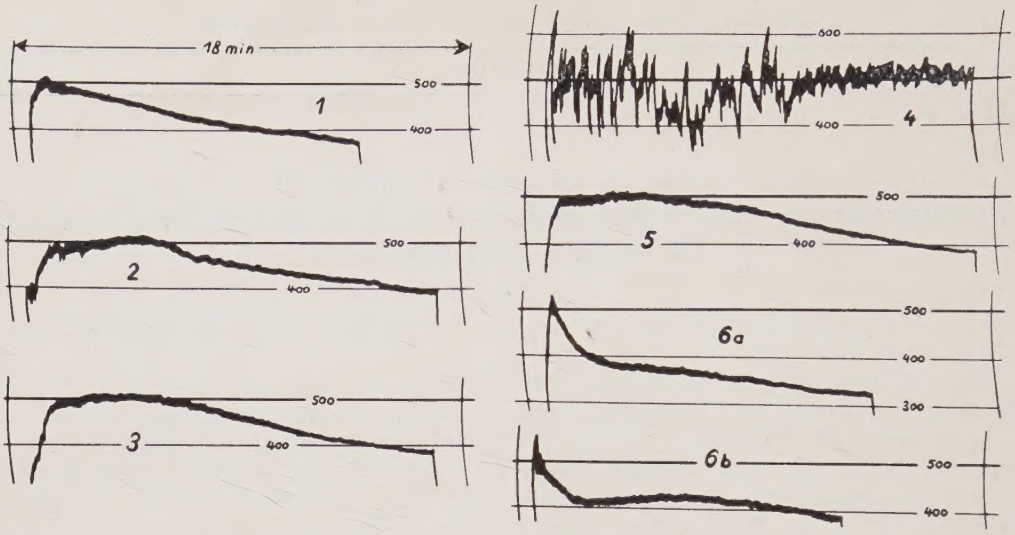


Abb. 1. Bedeutung des Zwickelproteins für die Teigentwicklung (Farinogramme nach Brabender, Junior-Kneter)

Die in Abb. 1 zusammengestellten Farinogramme geben ein eindeutiges Bild der überragenden Bedeutung des Zwickelproteins für die teigbildenden Eigenschaften. Gegenüber dem Ausgangsmehl (Farinographenkurve 1) zeigt das Mehl nach 15stündiger Kugelmahlung (Kurve 2) sowie nach teilweiser Entfettung unter den Bedingungen der Proteintrennung (Kurve 3) keine grundsätzlichen Änderungen in der Farinographenkurve; die an sich beachtlichen Unterschiede in der Teigentwicklungszeit bei den Kurven 2) und 3) sollen zunächst außer Betracht bleiben. Demgegenüber zeigt Haftprotein/Stärke keine normale Teigbildungskurve mehr (Kurve 4), was offenbar durch das fehlende Zwickelprotein verursacht ist. Dies wird in eindrucksvoller Weise durch Kurve 5 bestätigt, die nach Zusatz des fehlenden Zwickelproteins zu Haftprotein/Stärke im natürlichen Verhältnis wieder mit Kurve 2 vergleichbar ist. Da für das Ergebnis bei Kurve 4 noch geltend gemacht werden könnte, daß eine normale Teigkurve wegen eines zu geringen Gehaltes an Protein überhaupt (nur 5% gegenüber 10% im Mehl) nicht zustande kommt, ist der Versuch der Kurve 6a mit Zwickelprotein/Stärke im Mengenverhältnis Haftprotein im Mehl, sowie der Versuch der Kurve 6b mit Zwickelprotein/Stärke im Mengenverhältnis Gesamtprotein im Mehl (10%) durchgeführt worden. In beiden Fällen wird eine stetige Farinographenkurve beobachtet, allerdings mit schnellem Konsistenzabfall. Im Vergleich mit Kurven 1 bis 4 zeigen Kurven 5, 6a und 6b, daß es bei der Teigherstellung durchaus nicht auf die absolute Eiweißmenge im Mehl ankommt, sondern auf den in Frage stehenden Unterschied von Zwickelprotein und Haftprotein.

Um schließlich zu prüfen, ob durch Änderung des Wassergehaltes zu Haftprotein/Stärke die Farinogramme im Sinne der Bildung einer annähernd normalen Teigkurve beeinflußt werden können, sind Farinographenversuche an Haftprotein/Stärke mit steigendem Wassergehalt (Abb. 2) durchgeführt worden, die zeigen, daß eine solche Beeinflußbarkeit nicht besteht.

Zusammenfassend geht aus den besprochenen Versuchen im Farinographen eindeutig hervor, daß das Haftprotein als solches für eine Teigbildung in keinem Fall genügt, sondern daß es der Gegenwart des Zwickelproteins bedarf.

Trotzdem muß man aus dem Vergleich der Kurven 5 (Haftprotein und Zwickelprotein im natürlichen Verhältnis) mit 6a bzw. 6b (ausschließlich Zwickelprotein/Stärke im Verhältnis Haftprotein bzw. Gesamtprotein im Mehl) in Abb. 1 folgern, daß dem Haftprotein in Gegenwart von Zwikkelprotein doch eine bestimmte Aufgabe bei der Bildung eines normalen Teiges zufällt, die offenbar in einer Stabilisierung der Teigkonsistenz besteht.

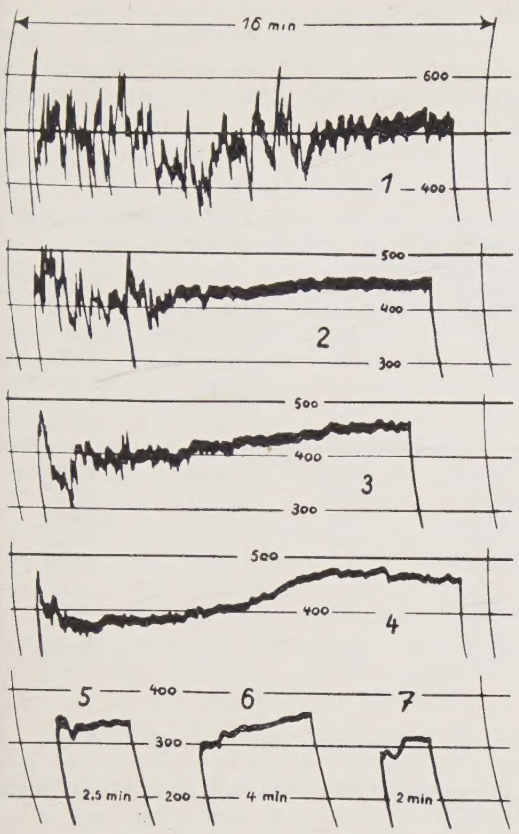


Abb. 2. Einfluß der Wasserzugabe beim Farinogramm von Haftprotein/Stärke

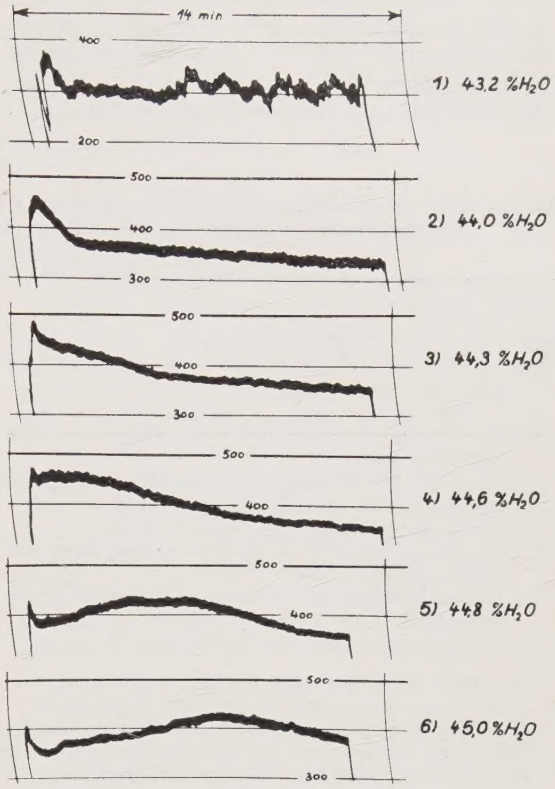


Abb. 3. Farinogramme von proteinfreier Stärke bei verschiedenem Wassergehalt

In diesem Zusammenhang ist es auch noch von Interesse, das Teigbildungsvermögen von Stärke allein im Farinographen zu untersuchen (Abb. 3), wobei festgestellt wurde, daß Stärke bei genügendem Wasserzusatz bessere Teigbildungskurven zeigt als Weizenstärke mit dem Haftprotein; auch Stärke allein zeigt nach der Teigentwicklung einen schnellen Konsistenzabfall.

Unterschiedliches Verhalten von Zwickelprotein und Haftprotein bei der Kleberbildung

Auch beim sogenannten „Auswaschen des Klebers" durch Verreiben des Mehles mit überschüssigem Wasser (z. B. im Theby-Gerät[1]), wobei das Mehleiweiß sich zu der bekannten plasto-elastischen Masse sammelt und die Stärke fortgewaschen wird, übernehmen Zwickelprotein und Haftprotein zwei verschiedene Funktionen, die man auch in diesem Fall an den isolierten Proteinpräparaten Zwickelprotein und Haftprotein/Stärke bzw. ihren Mischungen mit bekannter Zusammensetzung klar erkennt.

Während aus einer künstlichen Mischung[2]) von Weizenstärke und Zwickelprotein beim Verreiben mit überschüssigem Wasser im Theby-Gerät das Zwickelprotein in Form einer dem Kleber in seinen plastisch-elastischen Eigenschaften sehr ähnlichen Masse herausgezogen werden kann (Versuch Nr. 5 in Tab. 1), gelingt dies für Haftprotein in dem natürlichen Zusammenhang mit der Stärke nicht (Versuch Nr. 4 in Tab. 1). Der Auswaschversuch vollzieht sich aber in annähernd normaler Weise, wenn Zwickelprotein der Haftprotein/Stärke-Fraktion im natürlichen Verhältnis wie im Mehl wieder zugesetzt wird (Versuch Nr. 6). Die Auswaschversuche 1, 2 und 3 wurden am Ausgangsmehl vorgenommen, und zwar vor und nach der für die präparative Darstellung von Zwickelprotein und

[1]) Kleberauswaschmaschine der Ertel-Werke, München.

[2]) Die Mischung erfolgte auf einer wirksamen Schüttelvorrichtung in Glaskolben bei mikroskopischer Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Verteilung.

Haftprotein/Stärke notwendigen Mahlung in der Kugelmühle (Versuch Nr. 3) sowie vor und nach der Lipoidextraktion unter Sedimentationsbedingungen mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (Versuch Nr. 2).

Tabelle 1

Vergleichende Bestimmung von Kleber und Protein in Mehl, Zwickelprotein (ZP), Haftprotein/Stärke (HP), Kunstmischung aus Zwickelprotein (ZP) — Haftprotein/Stärke (HP) und Kunstmischung aus Zwickelprotein (ZP) — proteolysiertes Mehl

Lfd. Nr.	Mehlpräparat	% Protein[1]) i. T.	% Trockenkleber[2]) i. T.	% Protein[1]) im Trockenkleber bezogen auf Mehl bzw. ZP[3])	% Protein[1]) im Trockenkleber bezogen auf Trockenkleber
1.	Normales Mehl	10.88	10.2	8.54	82.80
2.	Normales Mehl 1/2 Std. mit C_6H_6/CCl_4 geschüttelt	10.60	10.1	8.34	82.25
3.	Normales Mehl 15 Std. in Kugelmühle gemahlen	10.50	9.0	8.00	88.40[4])
4.	Haftprotein/Stärke aus Mehl (lfd. Nr. 3)	4.90	1.0	0.95	94.90
5.	Kunstmischung ZP — proteolysiertes Mehl im Mehlverhältnis	10.29	6.9	6.58	93.00
6.	Kunstmischung ZP — HP im Mehlverhältnis (aus Nr. 3)	10.55	8.3	7.48	90.00
7.	Zwickelprotein aus Mehl (lfd. Nr. 3)	87.70	91.0	81.80	89.90

[1]) Proteinbestimmung nach Kjeldal, Faktor 5.7;
[2]) nach Theby ausgewaschen, bei 105° getrocknet;
[3]) der höhere Proteingehalt ist auf den geringeren Gehalt an Stärke zurückzuführen, die nach der zusätzlichen Mahlung in der Kugelmühle auswaschbar ist.
[4]) Die Differenz zwischen %Protein in Mehl bzw. ZP und Trockenkleber (bez. auf Mehl bzw. ZP) ist durch die löslichen Anteile beim Auswaschen des Klebers begründet.

Die Menge an ausgewaschenem Kleber im Mischversuch Zwickelprotein — Haftprotein/Stärke (Versuch Nr. 6) ist etwas geringer als bei dem Ausgangsmehl und den Versuchen 2 und 3, was verständlich ist, wenn man die nunmehr für die erkannten Wechselwirkungen von Zwickelprotein und Haftprotein bei der Klebergewinnung notwendige Durchmischung der beiden Proteinkomponenten berücksichtigt, die zweifellos im Mehl besser ist als in der Kunstmischung. Auch bei dem Auswaschversuch an Haftprotein/Stärke (Versuch Nr. 4) ist zu bemängeln, daß im Theby-Gerät noch immer eine kleine Proteinmenge erfaßt wird, was aber wohl durch die Anwesenheit kleiner Rückstände nicht völlig abtrennbaren Zwickelproteins erklärt werden kann.

Aus den Auswaschversuchen der Tab. 1 geht überzeugend hervor, daß das auf der Oberfläche der Stärkekörner haftende Haftprotein ohne Gegenwart von Zwickelprotein grundsätzlich nicht von der Stärke abgetrennt und gesammelt werden kann. Haftprotein/Stärke bleibt beim Verreiben mit kaltem Wasser „sandig" wie etwa auch Weizenstärke selbst, wovon man sich durch den Handversuch überzeugen kann. Erst in Gegenwart von Zwickelprotein wird Haftprotein von der Stärke abgezogen und vereinigt sich mit diesem zum normalen Kleber.

Vergleich der Vorgänge bei Teigbildung und Kleberisolierung

Will man im Rahmen der vorliegenden Beobachtungen die Vorgänge bei der Teigbildung mit denen beim Auswaschen des Klebers, d. h. in Gegenwart von viel Wasser, miteinander vergleichen, dann ist folgender grundsätzliche Unterschied zu beachten. Bei der Teigung in Gegenwart beschränkter Wassermengen wird infolge Wasseraufnahme und der mechanischen Behandlung das Zwickelprotein mit dem Haftprotein auf der Stärkeoberfläche vereinigt (erste Phase der Kleberbildung), wodurch eine vollkommene Umhüllung der Stärke durch das gesamte Mehleiweiß gewährleistet ist. Bei dem Auswaschen des Klebers in Gegenwart von viel Wasser schließt sich dem Vorgang der „Zementierung" der beiden Proteinarten ihre gemeinsame Abtrennung von der Stärkeoberfläche an, wobei unter dem mechanischen Einfluß eine Deformation der ursprünglichen Eiweißlamellen zu den bekannten Kleber-Strängen und Kleber-„Würsten" eintritt (zweite Phase der Kleberbildung) und die Stärkekörner freigegeben werden. Diese Feststellungen schließen für das Wesen der

Teigbildung eine Umwandlung des Mehlproteins in Kleberfäden aus. Durch fortgesetztes Kneten eines Teiges, bei dem er seine backtechnischen Qualitäten verliert, vollzieht sich auch im Teig unter Losreißen der Proteinhüllen von der Stärkeoberfläche nach und nach zunehmende Kleberstrangbildung.

Im Sinne unserer Betrachtungsweise ist also das Auftreten von Kleberfäden beim Teigen nicht der Ausdruck dafür, daß die Umwandlung des Mehleiweißes in strangförmigen Kleber beendet ist, sondern dafür, daß diese für den Teig schädliche Deformierung („totkneten") beginnt. Es ist nicht angängig, die Beobachtungen in Gegenwart von viel Wasser, wie sie etwa K. Seidel (3) 1928 beschrieben hat und wie sie Hess und Mitarbeiter (4) bestätigen konnten, auf die Verhältnisse beim Teigkneten ohne weiteres zu übertragen. Im Zusammenhang mit der Isolierung der Klebergerüste aus Gebäcken und der Festlegung der Struktur dieser Gerüste wird hierauf weiter eingegangen (Seite 67).

Auch über die Verteilung des Proteins bei der Verkleisterung der Stärke während des Backvorganges der Mehlteige mit dem in Frage stehenden Aufbau kann man sich nunmehr eine konkrete Vorstellung machen. Die durch Wasserbindung und den Knetvorgang auf den Stärkekörnern vereinigte Schicht von Zwickelprotein und Haftprotein hat plastisch-elastische Eigenschaften. Bei der Verkleisterung während des Backvorganges quellen die Stärkekörner und platzen schließlich, wobei die Proteinschicht infolge ihrer elastischen Eigenschaften nachgibt. An schwachen Stellen zerreißt die Schicht und läßt den verflüssigten oder halbverflüssigten Stärkekorninhalt in den Bereich eines Nachbarkornes übertreten, in dem sich ein ähnlicher Vorgang abgespielt hat, so daß sich die Stärkemassen gegebenenfalls vereinigen können. Eine zusätzliche Durchmischung des plastischen Proteins mit den verkleisterten Stärkemassen ist wegen der Koagulierung während des Backens nicht oder nur in geringem Umfang zu erwarten.

Durch die im vorangehenden behandelten Ergebnisse ist nun auch die Strangform des Klebereiweißes in den Gebäcken, wie sie heute noch vielfach angenommen wird, unwahrscheinlich geworden, und es war in diesem Zusammenhang reizvoll, die Kleberstruktur in den Gebäcken festzulegen. Bevor auf diese Versuchsergebnisse eingegangen wird, sollen zunächst noch die Erscheinungen behandelt werden, die die Bindung zwischen Haftprotein und Stärke im Mehl, sowie das Zusammengehen der beiden Proteinarten (Zementierung) beim Teigen begründen.

Trennung von Zwickelprotein und Stärke durch Sedimentation bei verschiedener Aufladung der Stärke.

Bei der Trennung von künstlichen Mischungen aus Weizenstärke und Zwickelprotein durch Sedimentation als Kontrollversuch für die Trennung von Zwickelprotein und Haftprotein/Stärke im Mehl wurde zunächst beobachtet, daß dabei Zusammenballungen beider Komponenten im Sedimentationsmittel auftreten, die sich durch wiederholtes Sedimentieren nicht wieder trennen lassen. Da vermutet wurde, daß diese Zusammenballungen durch Ladungspotentiale zwischen Stärke und Zwickelprotein verursacht werden, wurde die Stärke durch Suspendieren von sauren (NH_4Cl/HCl, $p_H = 2$) und alkalischen ($CH_3COONa/NaOH$, $p_H = 11$) Salzlösungen, Filtrieren und Trocknen in Alkohol/Äther positiv bzw. negativ aufgeladen und vergleichend in Mischung mit Zwickelprotein dem normalen Trennungsverfahren durch Sedimentation in Tetrachlorkohlenstoff/Benzol unterworfen.

Die in Abb. 4 zusammengestellten Versuche legen nahe, daß die in Frage stehende Zusammenballung (Agglutinierung) auf polare Eigenschaften von Zwickelprotein und Stärke zurückzuführen sind. Die im alkalischen Medium vorbehandelte Stärke trennt sich entsprechend Kurve 3 schon bei einer Dichte des Sedimentationsmittels von $d = 1{,}34$ g/cm³ praktisch vollständig vom zugesetzten Zwickelprotein ab, während die im sauren Medium behandelte Stärke, die auch im mikroskopischen Bild starke Zusammenballungen mit dem zugesetzten Zwickelprotein erkennen läßt, bei der Sedimentation bis zu einer Dichte von $d = 1{,}34$ g/cm³ (Kurve 4) nur eine Abtrennung von 45 % des zugesetzten Zwickelproteins ermöglichte. Der Verlauf der Sedimentationskurve der Mischung aus unbehandelter Stärke und Zwickelprotein (Kurve 5) liegt zwischen den beiden Extremfällen. Kurve 1 entspricht dem Ausgangsmehl, Kurve 2 demselben Mehl nach der Kugelmahlung zwecks Zerstörung der Endospermteile.

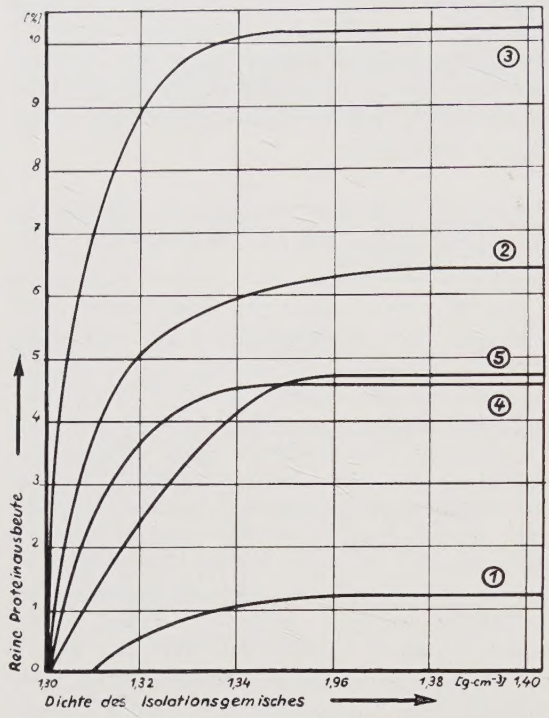


Abb. 4. Zwickelprotein-Ausbeute bei künstlichen Mischungen mit Stärke verschiedener Aufladung.

Diese Beobachtung läßt sich nur durch die Annahme freier Ladungen auf den Grenzflächen von Stärke und Zwickelprotein erklären. Da sich diese Ladungen durch Behandlung im wäßrigen Medium mit Elektrolyten beeinflussen lassen, liegt die Vermutung nahe, daß auch bei Zwickelprotein und Haftprotein, die unter gewissen Bedingungen, z. B. bei der Teigung, sich ebenfalls vereinigen können, verschiedenartige elektrochemische Verhältnisse vorliegen.

Um das Verhältnis zwischen sauren und alkalischen Gruppen in diesen beiden Proteinen festzulegen und so ein Maß für ihren elektrochemischen Zustand zu gewinnen, wurden potentiometrische Messungen durchgeführt.

Potentiometrische Charakterisierung von Zwickelprotein und Haftprotein

Präparate. Die unerwartete Feststellung, daß beide Proteinarten in Aethylenchlorhydrin löslich und daraus mit Äther wieder fällbar sind, bietet auch für das Haftprotein die Möglichkeit, es im stärkefreien Zustand zu untersuchen. Aus Vergleichsgründen wurde auch Zwickelprotein in gleicher Weise umgefällt. Für die potentiometrischen Messungen sind jeweils 1 mal umgefällte Präparate verwendet worden, wobei auch eine wesentliche Menge an Lipoid entfernt wird.

Durchführung der Messungen. Das Potential einer Platin-Wasserstoffelektrode wurde gegen eine gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode gemessen. Der verwendete Wasserstoff (aus Bombe) wurde durch alkalische Pyrogallol-Lösung und Wasser gereinigt. Zur Kontrolle der Pt-H_2-Elektrode wurden bei jeder Messung 2 Elektroden wechselweise benutzt und diese bei unterschiedlichen Meßergebnissen ausgewechselt. Außerdem wurde die Richtigkeit der p_H-Anzeige nach jeder Meßreihe durch eine Messung mit Standard-Acetatlösung (p_H 4,62) kontrolliert. Es wurde die Meßbrücke „Pehavi" von Hartmann und Braun verwendet. Um Potentialkonstanz über das ganze Meßgefäß zu gewährleisten, wurde die Lösung außer durch den Wasserstoffstrom durch ein magnetisches Rührwerk in Bewegung gehalten.

Als Lösungsmittel für beide Proteinarten erwies sich 50%iger Alkohol mit der vorgegebenen Menge anNaOH geeignet. 0,5 bis 3,0 g Protein wurden zur Vermeidung von Zusammenballungen zunächst in wenig 96%igem Alkohol suspendiert und mit Alkohol auf 200 ml aufgefüllt. Der Suspension wurden langsam unter ständigem Rühren 50 ml n/10 Natronlauge zugegeben, wobei sich ein Teil des Proteins löste. Nach Auffüllen mit Wasser auf 400 ml entstand eine nur leicht opalisierende klare Lösung, die im Meßgefäß mit Wasserstoff gesättigt wurde. Dabei stellten sich die Pt-H_2-Elektroden nach etwa 5 Minuten auf ihr Endpotential ein. Bei der anschließenden Titration der Lösung mit n/10 HCl wurden je nach der Potentialänderung verschieden große Mengen Salzsäure zugegeben und nach jeder Zugabe die Einstellung des Potentials abgewartet (Dauer der Einstellung jeweils etwa 30 sec.). In den in Abb. 5a und 5b gegebenen Kurven für Zwickelprotein und Haftprotein sind die p_H-Werte der Lösungen über dem Gehalt an NaOH bzw. HCl aufgetragen. Zu jeder Kurve wurde eine Bezugskurve (B) durch Titration von alkalischem 50%igem Alkohol mit HCl gemessen.

Zur Ermittlung der durch Aminogruppen gebundenen Carboxylgruppen durch Formoltitration nach Sörensen wurde bei der Herstellung der Proteinlösung anstelle von 100 ml Wasser 100 ml 38%ige Formalinlösung zugesetzt, wodurch die Löslichkeit des Proteins nicht beeinträchtigt wird. Wegen des Verbrauches an vorgegebener NaOH durch den unvermeidlichen Säuregehalt des Formalins müssen für die Titration der Proteine in Gegenwart von Formalin eigene Bezugskurven aufgestellt werden.

Ergebnisse. Die erhaltenen Titrationskurven von Zwickelprotein und Haftprotein unterscheiden sich wesentlich. Das Zwickelprotein löst sich in dem vorgegebenen Lösungsmittel zu einer farblosen, leicht blau-weiß opalisierenden Lösung. Der Verbrauch an Natronlauge beträgt 4,5 ml n/10 NaOH je Gramm Zwickelprotein, wobei der Zusatz von Formaldehyd ohne Einfluß ist.

Zur Bestimmung des IEP wurde während der Titration die Trübung der Lösung durch Absorptions- und Lichtstreumessungen zu $p_H \sim 6$ ermittelt. Da die Gegenwart von Formalin keinen Einfluß auf die Titrationskurve des Zwickelproteins ausübt, ist zu folgern, daß in diesem Protein keine Carboxylgruppen durch Aminogruppen abgesättigt sind bzw. daß keine freien Aminogruppen vorliegen.

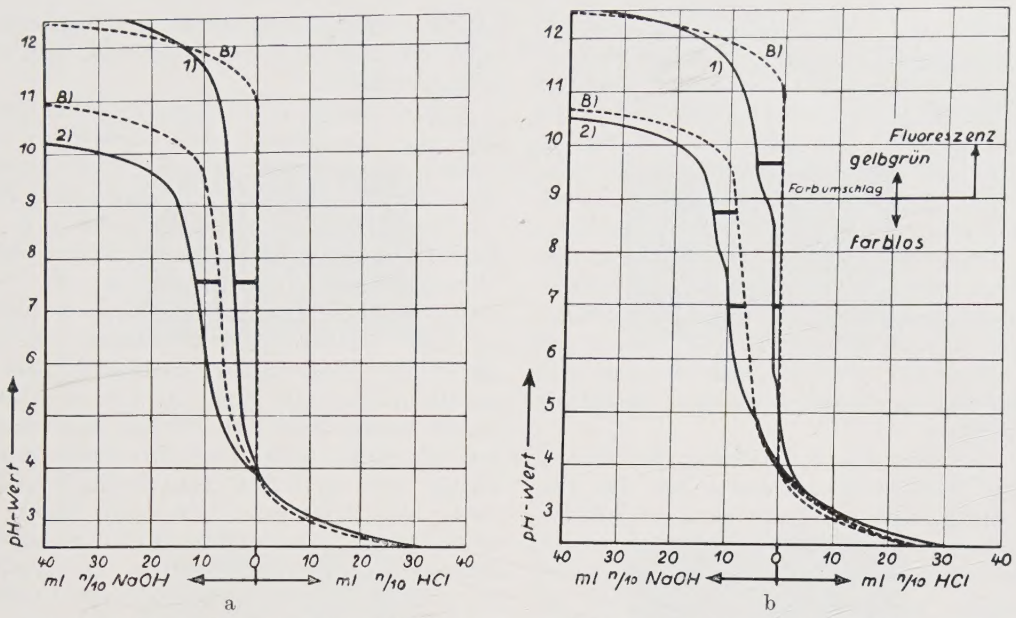


Abb. 5. Potentiometrische Titration von a) Zwickelprotein, b) Haftprotein.

Bei der Untersuchung des Haftproteins ergibt sich ein wesentlich anderes Bild. Diese Substanz löst sich zu einer gelbgrünen, unter der Analysenlampe stark blau-weiß fluoreszierenden Flüssigkeit. Der Verbrauch an n/10 NaOH beträgt zunächst 5,5 ml. Bei p_H 9 macht die Titrationskurve einen Sprung. Die Farbe der Titrationslösung schlägt von gelb-grün nach farblos um, und der Verbrauch an Natronlauge geht auf 1 ml je Gramm Substanz zurück. Die nephelometrische Messung ergibt einen isoelektrischen Punkt bei $p_H \sim 7$. Bei der Titration in Anwesenheit von Formaldehyd beträgt der NaOH-Verbrauch zunächst ebenfalls 5,5 ml je Gramm. Der Farbumschlag ist nach p_H 8 verschoben und weniger ausgeprägt; der Verbrauch nach dem Farbumschlag beträgt 3 ml/g. Der Mehrverbrauch an Natronlauge bei der Formoltitration zeigt, daß im Haftprotein freie, mit Formaldehyd reagierende Aminogruppen vorliegen, die möglicherweise mit der Bindung des Lezithins im Zusammenhang stehen. Über die eigenartige Farberscheinung bei der Titration des Haftproteins bei $p_H = 9$ läßt sich noch nichts bestimmtes aussagen. Jedenfalls fällt auf, daß der Farbumschlag im Gebiet der ersten Unstetigkeit der Titrationskurve liegt. Möglicherweise hängen beide Erscheinungen ebenfalls mit der Bindung von Lezithin durch das Protein zusammen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Haftprotein weniger sauer als Zwickelprotein ist und daß ihr Zusammengehen im wäßrigen Medium sehr wahrscheinlich hierdurch begründet ist. Die Erscheinungen werden nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt.

Strukturbestimmungen bei Gebäcken und ihren Gerüsten

In der Krume von Gebäcken liegt Schwammstruktur vor (Abb. 6), die aus der vorangehend im Teig bzw. während der ersten Backphase durch Gasentbindung erzeugten Schaumstruktur hervorgeht (5).

Für ein Verständnis dieser Struktur zielen daher die Grundlagen auf die Vorgänge, die der Gebäckbildung auf dem Weg

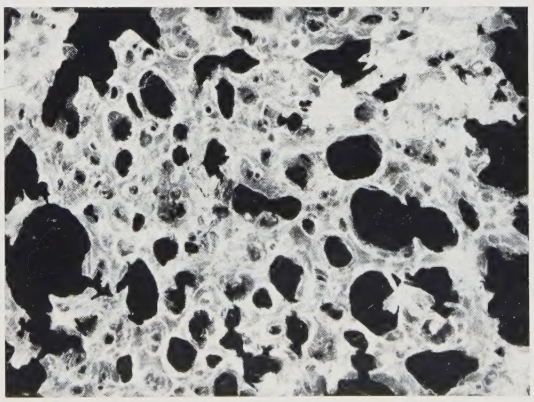
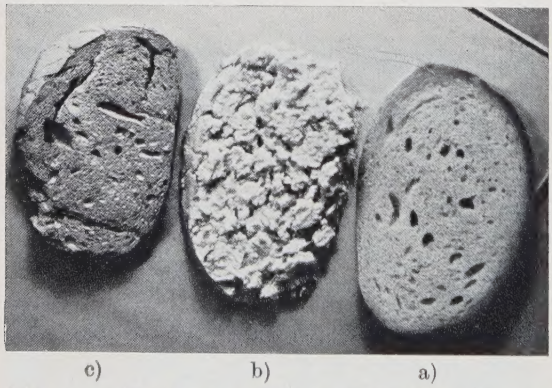


Abb. 6. Schnitt durch Weißbrotkrume bei direkter Belichtung im photographischen Vergrößerungsapparat. Vergr. 8 : 1

über Mehl und Teig vorangehen und die sich auf die morphologischen Veränderungen beziehen, die ihren Ausgang von der natürlichen Struktur im Getreidekorn (Abb. 7a)*) nehmen und bei der Lamellenstruktur im Gebäck (Abb. 7b)*) enden. Die Zusammenhänge sind durch die gleichzeitig sich vollziehenden chemischen und physiko-chemischen Wandlungen der Systemkomponenten, insbesondere Eiweiß, Stärke, Mehllipoid und gegebenenfalls den Zutaten kompliziert (1), und man muß sich vorerst auf eine möglichst exakte Beschreibung der beobachtbaren morphologischen Zustände beschränken.

Die experimentelle Prüfung der Frage, welche Lamellenkomponente für die Gerüstbildung der Gebäcke maßgebend ist, Kleber oder Stärke oder beide zusammen, schließt sich eng an die Untersuchung der verholzten pflanzlichen Zellwand an, an deren Aufbau Lignin und Zellulose beteiligt sind. Durch zelluloselösende Agentien kann man zusammenhängende Ligninskelette freilegen und durch ligninlösende Agentien das Zelluloseskelett (6), woraus man die entscheidende Folgerung gezogen hat, daß an dem Aufbau der Gerüstsubstanz der pflanzlichen Zellwand sowohl Zellulose als auch Lignin beteiligt sind und daß die Zellwand aus zwei ineinandergestellten Gerüsten besteht, von denen jedes für die Festigkeitseigenschaften seine besondere physikalische Bedeutung hat.

Durch stärkelösende Agentien (Diastase Maltin Merck bei 65° C) werden das Klebergerüst und durch kleberlösende Agentien (Pepsin/Salzsäure bei 40° C) das Stärkegerüst isolierbar (4). Abb. 8 gibt das aus



c) b) a)

Abb. 8. a) Weißbrot mit b) Stärkegerüst (Pepsin/Salzsäure bei 40° C) und c) Klebergerüst (Diastase 65° C)

*) Alle mit einem *) im Text bezeichneten Abbildungen sind auf den Tafeln 1 und 2 zusammengefasst

Weißbrotschnitten isolierte Stärkegerüst und Klebergerüst im Vergleich mit dem Ausgangsbrot.

Dabei bedarf die Frage besonderer Beachtung, inwieweit bei derartigen Versuchen in den gewonnenen Reaktionsprodukten tatsächlich die Gerüste in der Form vorliegen, wie sie in den Gebäcken vorhanden sind. In diesem Sinne ist das für den Diastaseversuch bereits von E. Verschaffelt (7) angegebene, aber wenig beachtete Versuchsergebnis nicht überzeugend, der das Reaktionsprodukt als zusammenhängende Masse in Wasser schwimmend beobachtet hat. Es hat sich herausgestellt, daß diese Produkte noch stärkehaltig sind und daß man beim Trocknen zwar eine zusammenhängende Masse bekommt, die aber in ihrer Form wesentlich kleiner als die ursprüngliche Gebäckform ist und die ihren Zusammenhalt durchaus einer sekundären Teilchenverklebung im Sinne der beim Trocknen hochpolymerer Substanzen stets zu beobachtenden bekannten „Verhornungserscheinung" verdanken kann. Es war daher von besonderer Bedeutung, daß die Gerüstisolierung unter Vermeidung von Verhornung bei der Entwässerung, d. h. durch Verdrängen des Wassers durch Alkohol und Verdrängen des Alkohols durch Äther erfolgte, (8).

Zunächst wird man unter diesen Voraussetzungen schon aus der festgestellten äußeren Form und deren Beständigkeit im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial folgern können, daß tatsächlich ein Gerüst vorliegt. Wenn auch bei der Behandlung mit den wässerigen Reagenzien eine gewisse Quellung auftritt, so geht diese doch meist infolge der elastischen Eigenschaften der Gerüstsubstanz beim vorsichtigen Entwässern recht genau auf das ursprüngliche Gebäckvolumen zurück. Unerläßlich für die Beurteilung als Gerüst ist die mikroskopische Beobachtung, durch die man sich einerseits davon überzeugen kann, daß das Gerüst einheitlich aus Kleber oder einheitlich aus Stärke besteht und andererseits die Strukturen von Ausgangsgebäck und Gerüst bis in weitgehende Einzelheiten vergleichen kann.

Um das Wesen des Lamellenaufbaues möglichst überzeugend erfassen zu können, wurden sehr verschiedenartige Gebäcktypen wie Weißbrot, Zwieback, Waffeln, Hartkeks und Mürbekeks sowie Roggenbrot, Knäckebrot und schließlich auch Pumpernickel herangezogen.

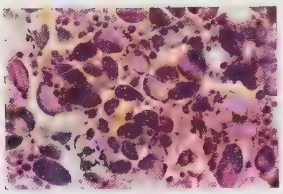


Abb. 7a

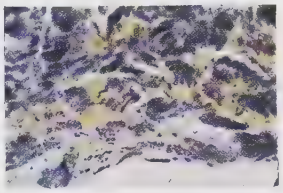


Abb. 7b

Abb. 9

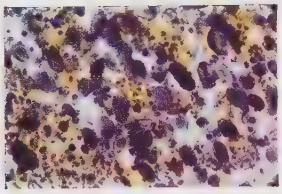


Abb. 11

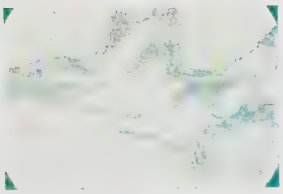


Abb. 14

Abb. 17a

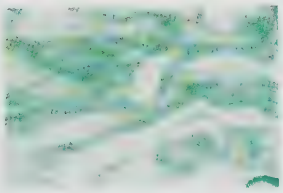


Abb. 17b

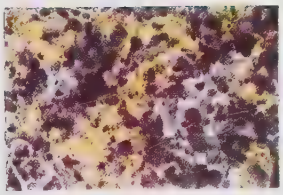


Abb. 19

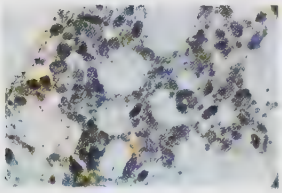


Abb. 21

Abb. 22

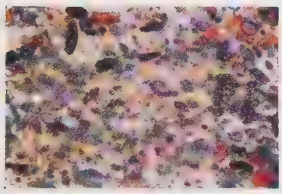


Abb. 24

Abb. 28a

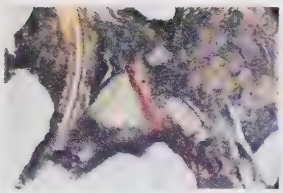


Abb. 28b

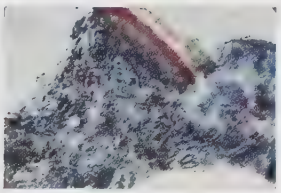


Abb. 29

Abb. 7a. Schnitt durch das Endosperm eines Weizenkorns. Anfärbung mit Titangelb für Protein, Jodjodkalium für Stärke. Vergr. 420 : 1

Abb. 7b. Gebäckschnitt durch Weißbrot. Anfärbung mit Titangelb für Protein, Jodjodkalium für Stärke. Vergr. 300 : 1

Abb. 9. Schnitt durch das Klebergerüst von Weißbrot. Anfärbung des Proteins mit Fast Green. Vergr. 80 : 1

Abb. 11. Schnitt durch Weißbrotteig. Anfärbung des Proteins mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 504 : 1

Abb. 14. Schnitt durch das Klebergerüst von Zwieback. Anfärbung des Proteins durch Fast Green. Vergr. 80 : 1

Abb. 17a. Klebergerüst der Waffel, feinste Gerüstlamelle. Anfärbung des Proteins mit Fast Green. Vergr. 80 : 1

Abb. 17b. Klebergerüst der Waffel, gröbere Lamelle. Anfärbung des Proteins mit Fast Green. Vergr. 120 : 1. (Die Abb. gibt das Negativ wieder)

Abb. 19. Schnitt durch einen Waffelteig. Anfärbung des Proteins mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 300 : 1

Abb. 21. Schnitt durch Hartkeks (Leibniz-Keks). Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 300 : 1

Abb. 22. Schnitt durch das Klebergerüst des Hartkekses (Leibniz-Keks). Anfärbung des Proteins mit Fast Green. Vergr. 80 : 1

Abb. 24. Schnitt durch den Leibnizteig. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium, des Fettes mit Sudan III. Vergr. 360 : 1

Abb. 28a und 28b. Schnitt durch Pumpernickel. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium und des Fettes mit Sudan III. Vergr. 120 : 1

Abb. 29. Schnitt durch Knäckebrot. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium und des Fettes mit Sudan III. Vergr. 300 : 1

Gerüstisolierung. Zur Herstellung des Klebergerüstes werden die Gebäckstücke in eine 10%ige Diastaselösung von 65° C eingelegt und etwa 16 Std. bei 65° C stehen gelassen. Tritt nach Prüfung des vollständigen Abbaues mit einem Tropfen Jodlösung keine Blaufärbung mehr auf, werden die Klebergerüste etwa 1 Std. in heißes Wasser (60—70° C) gelegt und anschließend mit Alkohol und Äther unter mehrmaliger Erneuerung der Lösungsmittel entwässert. — Gebäcke, in denen die Stärke nicht verkleistert ist (z. B. Hartkekse), müssen vor dem Abbau zum Klebergerüst etwa $^1/_2$ Std. lang in heißes Wasser (70° C) gelegt werden. Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß hierdurch der grundsätzliche Charakter des Gerüstaufbaues nicht geändert wird[1]) (vgl. Seite 67).

Zur Herstellung des Stärkegerüstes werden die Gebäckstücke etwa 16 Std. in einer Pepsin/Salzsäure-Lösung (1,5 g Pepsin auf 100 ccm 0,5%ige Salzsäure) bei etwa 37° C behandelt, anschließend etwa 1 Std. in Wasser von 30° C gelegt und wie oben mit Alkohol und Äther unter mehrmaliger Erneuerung der Lösungsmittel entwässert.

Herstellung der mikroskopischen Schnitte aus Kleber- und Stärkegerüsten. Für die Herstellung der außerordentlich zarten Kleber- und Stärkegerüstschnitte ist eine Einbettung in Gelatine erforderlich.

Da der für die Anfärbung des Klebers benutzte Farbstoff Fast Green auch Gelatine anfärbt, wurde der Klebergerüststreifen vor der Einbettung in Gelatine durch Einlegen etwa $^1/_2$ Std. in 1%ige Fast Green Lösung angefärbt, anschließend der überschüssige Farbstoff unter fließendem Wasser herausgespült und wie folgt mit Gelatine behandelt.

Auf 3 cm lange und etwa 1 cm breite Streifen des Kleber- oder Stärkegerüstes gießt man in Reagensgläser eine handwarme (etwa 40° C) 25%ige Gelatinelösung, setzt die gefüllten Röhrchen in ein Becherglas mit warmem Wasser (40° C) und entlüftet etwa 5 Min. im Exsikkator (9). Die Durchtränkung ist vollständig, doch darf der Sog der Wasserstrahlpumpe nicht zu groß sein, da sonst die flüssige Gelatine zu stark in die Gerüstporen eindringt und die Struktur zerreißt. Nach dem Erstarren werden die Glasröhrchen zertrümmert und die eingebetteten Gerüste nicht länger als 15 Std. in einer 5%igen Formalinlösung gehärtet. Nach $^1/_2$stündigem Auswaschen des Formalins unter fließendem Wasser sind die Blöcke zur Herstellung von Gefrierschnitten schnittfertig. Die Schnittdicke beträgt etwa 40μ. Zur Entfernung der in der Gelatineschicht eingeschlossenen kleinsten Luftbläschen werden die in Wasser aufgefangenen Schnitte in den Exsikkator gebracht, der etwa 5 Min. an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, ehe die Schnitte auf Objektträger aufgezogen werden. Die in Gelatine eingebetteten Stärkeschnitte werden mit einer Mischung aus einem Teil Jodjodkalium, 2 Teilen Glycerin und 2 Teilen Aqua dest. angefärbt und vor der Beobachtung ebenso wie die Klebergerüstschnitte mit 65% Saccharoselösung abgedeckt.

Weißbrot. Im Vergleich mit Abb. 7b*), die einen Gebäckschnitt durch das Weißbrot zeigt, sind in Abb. 9*) und 10 Schnitte durch das Kleber- und Stärkegerüst des Weißbrotes gegeben, in Abb. 11*) ein Schnitt durch den zugehörigen Weißbrotteig, in dem man im Gegensatz zu Abb. 7b noch unverkleisterte, d. h. noch nicht zusammengeflossene Stärke eingebettet in Kleber erkennt.

[1]) Bei der Verkleisterung kann die Stärke infolge der sie umhüllenden Kleberlamellen nicht zusammenfließen, im Gegensatz zu der Verkleisterung während des Backens, wobei die Gelegenheit für ein teilweises Zusammenfließen aus verschiedenen Gründen gegeben ist.

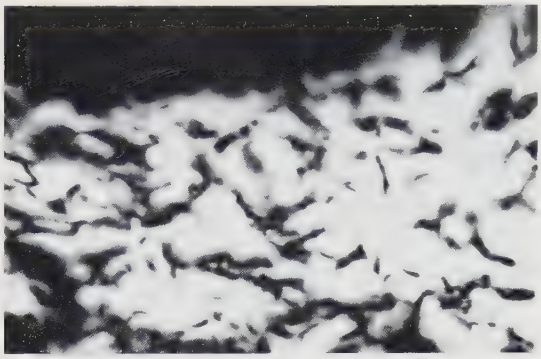


Abb. 10. Schnitt durch das Stärkegerüst von Weißbrot. Anfärbung der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 240 : 1. (Die Abb. gibt das Negativ wieder)

Zwieback. Während beim normalen Weißbrot ohne weiteres Kleber- und Stärkegerüst isolierbar sind, erhält man beim Zwieback nur ein Klebergerüst. Da auch der zum Zwieback gehörende Einback nur ein Klebergerüst gibt, muß man folgern, daß in Einback und Zwieback der Zusammenhang der Stärke nicht so intensiv ist, daß es zur Ausbildung eines zusammenhängenden Gerüstes kommt. Es kann dies einerseits durch die Zutaten (Fett und Zucker) begründet sein, andererseits durch eine nicht so weitgehende Verkleisterung der Stärke wie bei Weißbrot und Waffel, was im mikroskopischen Bild des Gebäckes auch zum Ausdruck kommt (vgl. Abb. 12 und 7b). In Abb. 12 ist ein Schnitt

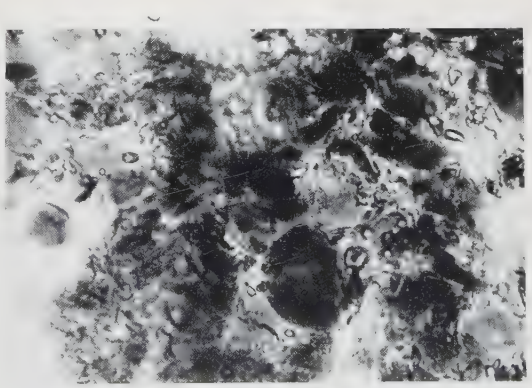


Abb. 12. Schnitt durch Zwieback. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium und des Fettes mit Sudan III. Vergr. 420 : 1 (als schwarz-weiß Wiedergabe)

durch Zwieback, in Abb. 13 die Klebergerüste von Einback und Zwieback und in Abb. 14*) ein Schnitt durch das Klebergerüst des Zwiebacks dargestellt.

Waffeln. Selbst bei den sehr zarten Gebäcken, wie sie die Waffeln darstellen, läßt sich die entwickelte Methodik zur Charakterisierung der Gebäckstruktur befriedigend anwenden. Abb. 15 gibt das normale Waffelblatt mit Kleber- und Stärkegerüst, Abb. 16 einen Schnitt durch das Waffelblatt bei kleiner Vergrößerung, aus dem die Porenverteilung übersichtlich hervorgeht, Abb. 17a*) und 17b*) geben Schnitte durch das Klebergerüst (feinste und gröbere Gerüstlamelle), Abb. 18 einen Schnitt durch das Stärkegerüst und zum Vergleich Abb. 19*) einen Schnitt durch den Waffelteig.

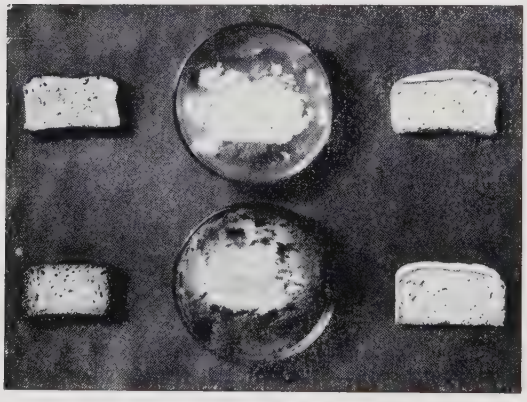


Abb. 13. Obere Reihe: Einback mit Klebergerüst (Diastase 65° C) und Stärkemasse (Pepsin/Salzsäure 40° C)
Untere Reihe: Zwieback mit Klebergerüst (Diastase 65° C) und Stärkemasse (Pepsin/Salzsäure 40° C)

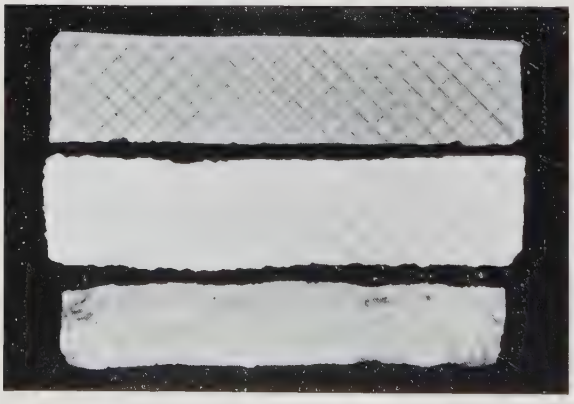


Abb. 15. a) Waffelblatt mit b) Stärkegerüst (Pepsin/Salzsäure 40° C) und c) Klebergerüst (Diastase 65°)

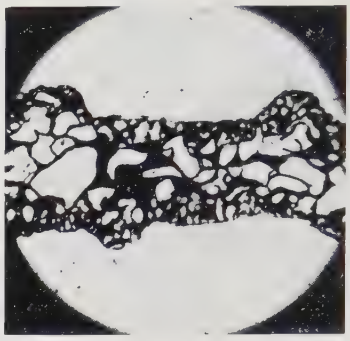


Abb. 16. Schnitt durch ein Waffelblatt zur Kennzeichnung der Porenbildung (Übersicht). Anfärbung der Stärke mit Jodjodkalium. Gelbfilter. Vergr. 21 : 1

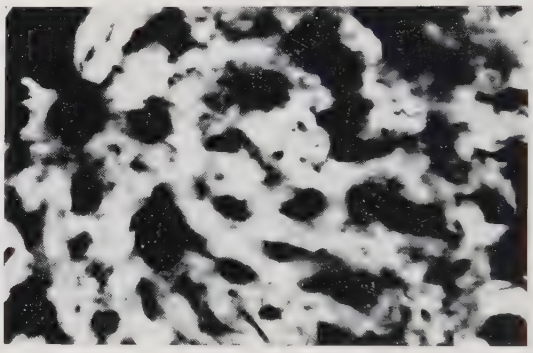


Abb. 18. Schnitt durch das Stärkegerüst des Waffelblattes. Anfärbung der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 240 : 1 (als negative schwarz-weiß Wiedergabe)

Hartkeks (Leibnizkeks) und Mürbekeks. Abb. 20 zeigt vergleichsweise Schnitte aus beiden Gebäcksorten, aus denen hervorgeht, daß das Mürbegebäck (rechts) größere und gleichmäßiger verteilte Hohlräume besitzt als der Hartkeks, so wie man es der Verarbeitung nach auch erwarten muß. Besonders beachtlich ist der

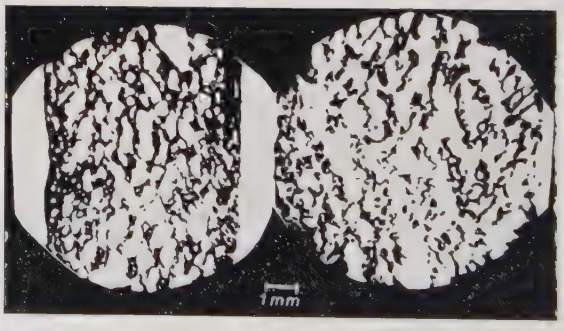
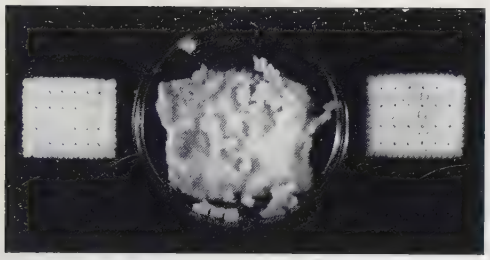


Abb. 20. Schnitte durch Hart- (Leibniz-Keks) und Mürbekeks. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 300 : 1 (als schwarz-weiß Wiedergabe)

Vergleich des Gebäckschnittes in Abb. 21*) mit dem Schnitt durch das Klebergerüst in Abb. 22*), aus denen die große Ähnlichkeit beider Strukturen hervorgeht zum Beweis dafür, daß das isolierte Klebergerüst tatsächlich dem Klebergerüst im Gebäck entspricht. Leibnizkeks besitzt kein Stärkegerüst, weil in Hartkeksen die Stärke infolge der geringen Wassermenge im Teig nicht oder kaum verkleistert ist. Das isolierte Klebergerüst sowie die formlose Stärkemasse sind in Abb. 23 zusammengestellt. Abb. 24*) gibt einen Schnitt durch den Leibnizteig.



a) b) c)

Abb. 23. a) Leibnizkeks mit c) Klebergerüst (Diastase 65° C) und b) Stärkemasse (Pepsin-Salzsäure 40° C)

Roggenbrot. Abb. 25 zeigt einen Schnitt durch Roggenbrot, in dem Verkleisterungsprodukte der Stärkekörner erkennbar sind, zwischen denen Kleber liegt. Das Ergebnis der Gerüstisolierung ist insofern beachtlich, als aus Roggenbrot nur ein Stärkegerüst isolierbar ist. Dementsprechend fällt der Kleber bei den Versuchen der Gerüstisolierung (Abb. 26) als formlose Masse an; Abb. 27 gibt einen Schnitt durch das Stärkegerüst des Roggenbrotes.

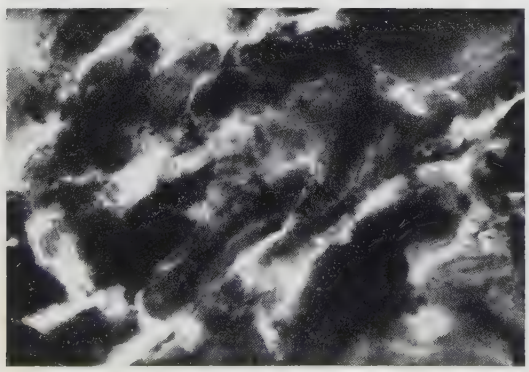


Abb. 25. Schnitt durch das Roggenbrot. Anfärbung des Klebers mit Titangelb, der Stärke mit Jodjod-Kalium. Vergr. 420 : 1 (als schwarz-weißWiedergabe)

a) b) c)

Abb. 26. a) Roggenbrot mit b) Stärkegerüst (Pepsin/Salzsäure 40° C) und c) Klebermasse (Diastase 65° C)

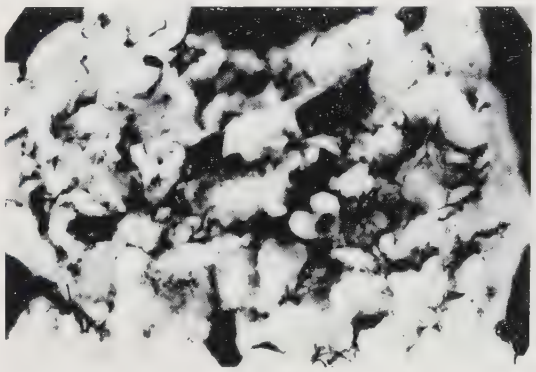


Abb. 27. Schnitt durch das Stärkegerüst des Roggenbrotes. Anfärbung der Stärke mit Jodjodkalium. Vergr. 240 : 1. (Die Abb. gibt das Negativ wieder)

Pumpernickel und Knäckebrot. In Pumpernickel und Knäckebrot sind, wie zu erwarten, noch grobe Teile des Korngewebes zu erkennen. Zwischen diesen Teilen liegt als verkittende Masse stark verkleisterte Stärke mit eingebettetem Kleber. Beim Knäckebrot erscheint die Stärke noch in wesentlich erhöhterem Ausmaße verquollen als im Pumpernickel. In Abb. 28a*) und 28b*) sind Schnitte durch Pumpernickel, in Abb. 29*) ein Schnitt durch Knäckebrot wiedergegeben.

Weder von Pumpernickel noch von Knäckebrot lassen sich durch einwandfreie Präpariermethoden stabile Gerüste gewinnen. Zwar halten die mit den Fermenten behandelten Präparate in der wäßrigen Reaktionslösung noch die ursprüngliche Form, die aber schon während des Auswaschens auseinanderfällt. Ein gewisser Zusammenhalt ist höchstens beim proteolysierten Pumpernickel, vermutlich infolge der mikroskopisch erkennbaren verkleisterten Stärke zwischen den Gewebeteilen, festzustellen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der mikroskopischen Untersuchung der angeführten Gebäcke, daß aus Stärke und Kleber aufgebaute Lamellen weitgehend miteinander vermischt sind. In dem Zustand des Proteins bei den verschiedenen Gebäcken sind keine wesentlichen Unterschiede erkennbar, nur bei den Waffeln kann man feststellen, daß der Kleber stärker in Erscheinung tritt als beim Weißbrot, was mit der Teigzubereitung durch Schlagen mit größeren Mengen Wasser verständlich ist. Bei Weizengebäcken ergibt sich in allen Fällen ein Klebergerüst, das sich bei der mikroskopischen Betrachtung im durchfallenden Licht klar differenziert in Lamellen und Hohlräume zu erkennen gibt, wobei die Lamellen im Schnitt erscheinen, in denen die Stellen, an denen die Stärke im Gebäck lagerte, ebenfalls Leerräume darstellen. Größere Unterschiede treten je nach den Verarbeitungsbedingungen in dem Verkleisterungszustand der Stärke auf. Stärkegerüste sind nur in den Fällen zu isolieren, in denen der Verkleisterungszustand so weit fortgeschritten ist, daß die Stärke zwischen verschiedenen Stärkekörnern zusammenfließen kann.

Mikroskopische Betrachtungen von Kleber- und Stärkegerüsten im Auflicht

Durch die Isolierung eines Kleber- und Stärkegerüstes in verschiedenen Gebäcken ist für den Aufbau der Lamellen dieser Gebäcke die Annahme von zwei ineinandergestellten Gerüsten nahegelegt. Der Formentypus dieser Gerüste kann den Durchlichtaufnahmen der Schnitte nicht ohne weiteres entnommen werden. Hier eignen sich wie bei den Gebäcken selbst wesentlich besser Auflichtaufnahmen, die in Abb. 30 für das Klebergerüst und in Abb. 31 für das Stärkegerüst von Weißbrot bei intensiver Oberflächenbeleuchtung gegeben sind.

Die Aufnahmen sind selbstverständlich nicht so plastisch wie bei stereoskopischer Betrachtung. Es läßt sich aber eindeutig erkennen, daß es sich in beiden Gerüsten um Schwammgerüste handelt, in dem einen Fall Kleber als Lamelle, im anderen Fall Stärke als Lamelle. Auch das Klebergerüst ist ein Lamellengerüst.

Wenn auf Grund von mikroskopischen Durchlichtaufnahmen für Teig und Gebäck eine strangförmige Einlagerung von Kleber zwischen Stärke gefolgert worden ist, so beruht dies auf einem Irrtum, der dadurch bedingt ist, daß im Bild nur die Lamelle bzw. Membranen des Klebers erkannt werden, die parallel der Beobachtungsrichtung angeordnet sind und dann als „Stränge" erscheinen. Wegen der geringen Dicke der Lamellen bzw. Membranen entgehen sie bei Beobachtung senkrecht zur Lamellen- bzw. Membranfläche.

Abb. 30. Mikroskopische Oberflächenbeobachtung des Klebergerüstes im Auflicht. Vergr. 50 : 1

Abb. 31. Mikroskopische Oberflächenbeobachtung des Stärkegerüstes im Auflicht. Vergr. 50 : 1

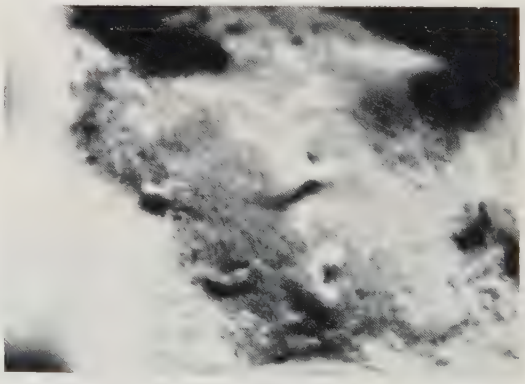


Abb. 32. Mikroskopische Oberflächenbeobachtung des Klebergerüstes im Auflicht. Vergr. 65 : 1

Die in Abb. 30 und 31 erkennbaren Hohlräume entsprechen den Poren, z. T. erkennt man die Lamellenoberfläche und besonders bei der stärkeren Vergrößerung in Abb. 32 die Begrenzungen im Klebergerüst, an denen vorher Stärkekörner bzw. deformierte Stärkesubstanz gelegen hat; zum Vergleich der Maßstäbe sei auf Abb. 9*) verwiesen.

Während in Weißbrot und anderen Weizenmehlgebäcken das Klebergerüst unumgänglich notwendig für das Gebäckgerüst ist, trifft dies für das Stärkegerüst in Brot und Gebäcken aus Weizenmehl nicht zu, wie dies aus den Versuchen an Einback und Zwieback überzeugend hervorgeht. Das Stärkegerüst bildet sich nur im Zusammenhang mit dem von Gebäck zu Gebäck schwankenden Verkleisterungsgrad der Stärke aus. Stärkegerüste stellen keineswegs so widerstandsfähige Skelette dar wie Klebergerüste, was zweifellos mit der Tatsache in Zusammenhang steht, daß selbst bei weitgehendem Verkleisterungsgrad noch mehr oder weniger ausgeprägte Grenzflächen innerhalb der Stärkelamellen erkennbar sind. Beim Schneiden von Stärkegerüsten im Mikrotom kann man beobachten, daß die geschnittenen Lamellenränder wesentlich leichter deformierbar sind, als dies bei Klebergerüsten der Fall ist.

Wesentlich größere Bedeutung für die Gebäckstruktur kommt dem Stärkegerüst in Roggenbrot zu, in dem hier der Kleber überhaupt kein Gerüst zu bilden vermag.

Oberflächenbestimmungen an Gebäcken und Gebäckgerüsten und ihre Bedeutung für die Grenzflächenbestimmung in den Gebäcklamellen

Wie in der vorangehenden Abhandlung (1) bei Mehl und den Mehlpräparaten wurde zur Oberflächenbestimmung an Gebäcken und Gebäckgerüsten ebenfalls wieder die zuverlässige Argon-Sorptionsmethode von Brunauer, Emmett und Teller (10) (BET-Methode) in einer von W. Wendt[1]) den Besonderheiten des Materials angepaßten Form verwendet. In Tab. 2 sind die Ergebnisse bei den Oberflächenbestimmungen an Weißbrot, Zwieback, Waffeln und Hartkeks sowie Roggenbrot und den zugehörigen Gerüsten bzw. isolierten formlosen Massen (vgl. Leibnizkeks und Roggenbrot) vergleichend zusammengestellt. Da zur Isolierung der Gerüste und gerüstlosen Massen eine Entwässerung mit Alkohol und Äther notwendig ist, müssen aus Vergleichsgründen auch die Gebäckkrumen vor der Oberflächenbestimmung einer Quellung in Wasser mit nachfolgender Entwässerung durch Alkohol und Äther unterworfen werden, um den beim Backprozeß zu erwartenden „Verhornungseffekt" rückgängig zu machen. Aus dem Vergleich der Oberflächenbestimmungen an Gebäcken bzw. Gebäckkrumen vor und nach der Wasser/Alkohol/Äther-Behandlung geht hervor, daß der Verhornungseffekt in den unbehandelten Gebäcken tatsächlich vorliegt. Die Oberflächen von Kleber- und Stärkegerüst liegen etwa 1—2 Größenordnungen höher als die Oberflächen für die Gebäcke. Die große Oberfläche beider Gerüste steht in guter Übereinstimmung mit der mikroskopisch festgestellten zarten Struktur der Gerüstlamellen.

Versucht man die Oberflächenbestimmungen an den Gerüsten für die aus der mikroskopischen Beobachtung hervorgehenden Grenzflächen zwischen Stärke und Kleber in den Gebäcklamellen auszuwerten, dann ergibt sich folgende Überlegung:

Weißbrot. Spezifische Oberfläche des Stärkegerüstes etwa 1000 dm^2/g, spezifische Oberfläche des Klebergerüstes etwa 2000 dm^2/g; Eiweiß : Stärke = 1 : 10. Da die Stärke im Gebäck verkleistert ist und für den verkleisterten Teil die zu ermittelnde Grenzfläche Kleber/Stärke nicht in Anspruch genommen wird, so ist nur der sechste Teil der an verkleisterter Stärke gemessenen Oberfläche im Stärkegerüst als Grenzfläche gegen Kleber in Rechnung zu stellen, d. h. etwa 170 dm^2/g Gebäck gegenüber 200 dm^2/g Gebäck.

Auch für die Waffelblätter führt die Berechnung zu einem ähnlichen Ergebnis. Spezifische Oberfläche des Stärkegerüstes 1070 dm^2/g, spezifische Oberfläche des Klebergerüstes 2300 dm^2/g. Unter Berücksichtigung der für Weißbrot angegebenen Korrekturen ergeben sich vergleichbare Oberflächen für Kleber mit 230 dm^2/g Gebäck und für Stärke mit etwa 180 dm^2/g Gebäck.

Da im Leibnizkeks (Hartkeks) die Stärke keine oder nur eine sehr geringe Verkleisterung erlitten hat, muß hier die Korrektur für die Verkleisterung unterbleiben. Spezifische Oberfläche der Stärkemasse 140 dm^2/g, spezifische Oberfläche des Klebergerüstes 2000 dm^2/g. Unter Berück-

[1]) Abhandlung in Vorbereitung.

Tabelle 2

Zusammenstellung der Grenz- und Oberflächenverhältnisse in Mehl und Gebäck.

Lfd. Nr.	System	Grenzfläche	Präparierung	gemessene Oberfläche	BET-Methode Obfl. dm^2/g
1	**Weizenmehle**	Mehl/Luft	unmittelbar zugänglich	Mehl/Luft	20 — 50
2	Stärkepräparat	Stärkekorn/ Haftprotein	Proteolyse, Stärke Alkohol/Äther entwässert	Stärkekorn/Luft	67 — 123
3		verkleisterte Stärke/Luft	Proteolyse, Stärke Alkohol/Äther entwässert	verkleisterte Stärke/Luft	~ 600
4	**Weißbrot**	Krume/Luft	Krume zerrissen	Krume/Luft	~ 4
5		Krume/Luft	Krume gequollen, Alkohol/Äther entwässert	Krume/Luft	~ 230
6	Klebergerüst	Kleber/Stärke verkleistert	Diastatischer Abbau (Maltin)	Klebergerüst/Luft	800 — 3000
7	Stärkegerüst	Kleber/Stärke verkleistert	Proteolytischer Abbau (Pepsin-Salzsäure)	Stärkegerüst/Luft	350 — 2000
8	**Zwieback**	Krume/Luft	Krume zerrissen	Krume/Luft	~ 5
9	bzw. Einback	Krume/Luft	Krume gequollen, Alkohol/Äther entwässert	Krume/Luft	~ 25
10	Klebergerüst	Kleber/Stärke unverkleistert	Diastatischer Abbau (Maltin)	Klebergerüst/Luft	2000 — 2300
11	Stärkemasse	Kleber/Stärke unverkleistert	Proteolytischer Abbau (Pepsin-Salzsäure)	Stärkemasse/Luft	~ 65
12	**Waffel**	Gebäck/Luft	grob zerkleinert	Gebäck/Luft	~ 15
13		Gebäck/Luft	grob zerkleinert, gequollen, Alkohol/Äther entwässert	Gebäck/Luft	~ 180
14	Klebergerüst	Kleber/Stärke verkleistert	Diastatischer Abbau (Maltin)	Klebergerüst/Luft	2300
15	Stärkegerüst	Kleber/Stärke verkleistert	Proteolytischer Abbau (Pepsin-Salzsäure)	Stärkegerüst/Luft	1070
16	**Hartkeks** (Leibniz)	Gebäck/Luft	grob zerkleinert	Gebäck/Luft	15 — 22
17		Gebäck/Luft	grob zerkleinert, gequollen, Alkohol/Äther entwässert	Gebäck/Luft	140 — 160
18	Klebergerüst	Kleber/Stärke unverkleistert	Diastatischer Abbau (Maltin)	Klebergerüst/Luft	1000 — 3600
19	Stärkemasse	Kleber/Stärke unverkleistert	Proteolytischer Abbau (Pepsin-Salzsäure)	Stärkemasse/Luft	~ 140

sichtigung des Mengenverhältnisses Kleber zur Stärke ergeben sich die absoluten Oberflächen für Stärke zu 140 dm^2/g Gebäck gegenüber 200 dm^2/g Gebäck für Kleber.

In allen drei Fällen ist die Größenordnung für die aus den Gerüsten ermittelten Oberflächen für Kleber und Stärke dieselbe. Diese Feststellung ist deshalb nicht unwesentlich, weil sie mit der auf Seite 68 und 72 erwiesenen Lamellenstruktur des Klebers in bester Übereinstimmung steht. Die Übereinstimmung in der Größenordnung für Stärke- und Kleberoberfläche wäre schwer verständlich, wenn das Wesen der Gebäckstruktur in einem Kleberstrang-Gerüst bestände, das die Stärkemasse durchzieht.

Man kann die Übereinstimmungen der Größenordnungen für Kleber- und Stärkeoberfläche auch zugunsten der Annahme deuten, daß bei den beschriebenen Gerüstisolierungen keine Deformationen eintreten, die den Rückschluß von den Gerüsten auf die Gebäcke beeinträchtigen.

In allen drei Fällen ist aber die Oberfläche des Klebers um einen endlichen Betrag (17 % bis 43 %) größer als die der Stärke, was zugunsten einer zweiten Grenzfläche, nämlich zwischen Porenwand und Porenluft, in Rechnung gestellt werden kann. Infolge der physikalischen Eigenschaften des Klebers, insbesondere seiner Oberflächenaktivität, ist voraussichtlich die Porenwand gegen die Gasseite eine Kleber- und keine Stärkelamelle. Berücksichtigt man dies, dann ergeben sich gleichgroße Beträge für die Oberfläche von Stärke und Kleber, die die gemeinsame Grenzfläche in den Gebäcklamellen bilden.

Kleberbildung und Gebäckstruktur

Die festgestellte gemeinsame große Grenzfläche zwischen Kleber und Stärke in den Gebäcklamellen führt auf die oben diskutierte Verschmelzung auf der Oberfläche der Stärkekörner während des Teigprozesses zurück, wodurch jetzt auch die Verteilung von Eiweiß und Stärke im Gebäck verständlich wird. Die natürliche Anlage

des Haftproteins auf der Stärkeoberfläche und seine feste Verankerung darauf, die durch den Müllereiprozeß nicht gelöst wird, ist die erste Voraussetzung für eine bestmögliche Verteilung dieses Endospermeiweiß in Teig und Gebäck. Die zweite Voraussetzung wird durch den Teigungsvorgang selbst herbeigeführt. Durch ihn wird das Zwickelprotein, das zunächst gemäß der natürlichen Lagerstätte in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Stärke steht und außerdem durch den Müllereiprozeß zum Teil sogar von dem Stärke/Haftprotein-Komplex räumlich fortgeführt worden ist, infolge der gegensätzlichen Ladungsverhältnisse mit dem Haftprotein auf der Stärke verschmolzen[1]) und dadurch ebenfalls der bestmöglichen Verteilung zugeführt. Neben der quantitativen Vermehrung der Stärkehüllschicht und der Ausnutzung des gesamten Endospermproteins für die Teigqualität erfolgt dabei die qualitative Änderung im Sinne der in den Teigkurven der Abb. 1 nachgewiesenen Eigenschaften. Wir erkennen also bei der Teigung einen Vorgang, der in äußerst sinnvoller Weise die für den Backvorgang notwendige Verteilung des Endospermeiweiß vorbereitet. In der Zementierung beider Proteinarten (Zwickelprotein und Haftprotein) auf der Stärke wollen wir fortan das Wesen der Kleberbildung während des Teigens sehen und herausheben, daß dabei das Verbleiben der vereinigten Proteine auf der Stärke eine der notwendigen Voraussetzungen für die typische Struktur und damit für die Güte der Gebäcke ist. Es bleibt einer weiteren experimentellen Bearbeitung vorbehalten, die Gebäckstrukturen im Zusammenhang mit solchen Teigqualitäten zu prüfen, bei denen die optimalen Bedingungen überschritten bzw. durch „Totkneten" zerstört worden sind.

Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

Die Unterteilung des Mehlproteins in Haft- und Zwickelprotein war zunächst auf Grund vergleichender morphologischer Betrachtungen am Samenendosperm und Mehl erfolgt. Sie steht im Gegensatz zu der geläufigen Auffassung über Mehl- und Klebereiweiß als einer kolloidchemisch einheitlichen Grundmasse (Adsorptionsverbindung von Gliadin und Glutenin). Aus den in der vorliegenden Untersuchung mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß die Unterteilung des Mehlproteins in Haft- und Zwickelprotein nicht nur elektronenmikroskopisch und röntgenographisch begründet ist, sondern vor allem auch in kolloidchemischer Hinsicht, indem erst durch ihre Vereinigung die für Teig- und Gebäckbildung notwendigen Eiweißeigenschaften erzeugt werden. Von besonderer Bedeutung ist hier die Feststellung, daß diese beiden Proteine in wäßriger Lösung verschiedene IEP besitzen, die für ihre Vereinigung beim Teigen maßgebend sein dürften. Infolge der festen Verankerung des Haftproteins auf der Oberfläche der Stärkekörner erfolgt die Vereinigung von Zwickelprotein und Haftprotein während des Teigens auf der Oberfläche der Stärke, wodurch die Eiweißhülle verstärkt und die bestmögliche Verteilung zwischen den Stärkekörnern und dem gesamten Mehleiweiß hergestellt wird. Diese Verteilung ist für die optimalen Teigeigenschaften unerläßlich und begründet die Struktur der Gebäcke.

Im Gegensatz zu der herrschenden Auffassung über eine Strangstruktur des Klebergerüstes in Brot und Gebäcken führt die mikroskopische Untersuchung an den isolierten Gerüsten der verschiedensten Gebäcktypen eindeutig zu einer Schwammstruktur des Klebergerüstes, d. h. der Kleber besitzt keine Strangform, sondern Lamellenform. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der nachgewiesenen Eiweißverteilung im backreifen Teig und bestätigt diese.

Durch Oberflächenbestimmungen nach der Argonmethode an den isolierten Kleber- und Stärkegerüsten bzw. Stärkemassen (Hartkeks) aus Gebäcken von verschiedenartigem Typus, wie Weißbrot, Waffel und Hartkeks, werden die Oberflächen beider Gebäckkomponenten von der gleichen Größenordnung gefunden. Der stets etwas größere Wert für Kleber wird mit der Grenzfläche Kleber/Luft im Gebäck in Zusammenhang gebracht. Die Gebäcklamellen sind aus flächenmäßig stark entwickelten Schichten von Kleber und Stärke aufgebaut. Da sie eine gemeinsame Grenzfläche bilden und im Mengenverhältnis ~ 1:9 stehen, sind die Kleberlamellen ungleich dünner als die Stärkeschichten.

Wenn auch die Zahl der bisher untersuchten Gebäcktypen noch nicht groß ist, um ein möglichst umfassendes Bild über die Variationsmöglichkeiten zu gewinnen, so ist doch durch die Heranziehung so verschiedenartiger Typen, wie z. B. Weißbrot und Waffeln, zu erkennen, daß der Aufbau der Gebäcklamelle grundsätzlich gleich ist und daß die Verschiedenheit im Gebäcktyp demnach in erster Linie auf Porenvolumen und Porenverteilung bzw. Lamellendicke zurückgeführt werden muß.

Die vorliegende Untersuchung an Gebäcken ist methodisch durch Kombination von Gerüstisolierung, Oberflächenbestimmung und vergleichende morphologische Betrachtung von Gebäck- und Gerüststruktur gekennzeichnet. Es ist zu erwarten, daß die verwendete Methodik auch für weitere Untersuchungen in der Mehlverarbeitung Bedeutung besitzt, wie z. B. für den Einfluß von Mehlqualitäten und Zutaten auf die Gebäckstruktur.

Bei der experimentellen Durchführung der Arbeiten hatte ich mich der Hilfe von K. H. Winterberg und W. Wendt bei den Oberflächenbestimmungen, Fräulein I. Schmidt bei der Isolierung der Gerüste und Fräulein E. Dodt bei den mikroskopischen Arbeiten zu erfreuen. Die Herstellung einiger Gebäckschnitte hat E. Hanssen betreut. Die Trennung von Zwickelprotein und Stärke sowie die potentiometrischen Messungen hat cand. phys. E. G. Niemann ausgeführt. Die photographischen Arbeiten sind von W. Wendt durchgeführt worden. Allen Mitarbeitern danke ich herzlich.

[1]) Eine Ausnahme macht der Waffelteig (vgl. Abb. 19) was verständlich ist.

Schrifttum

1) Hess, K. Kolloid-Z. **136**, 84 (1954).
2) Hess, K., H. Mahl u. Mitarbeiter in „Mikroskopie" (im Druck).
3) Seidel, K., Z. ges. Getreidewesen **15**, 249 (1928); Getreide und Mehl **3**, 89 (1953). (1952).]
4) Hess, K., Dtsch. Müller-Zeitung **50**, Heft 15,
5) Hess, K., Brot und Gebäck 8, 185 (1954).
6) König, J. und E. Rump, Chemie u. Struktur der Pflanzenmembran (Berlin 1914); Z. Nahrungs- und Genußmittel **28**, 177 (1914); vgl. auch: K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr, Chem. Ber. **62**, 1814 (1932).
7) Verschaffelt, E., Chem. Weekblad **1912**, 531, 1023.
8) Grotjahn, H. und K. Hess, Kolloid-Z. **129**, 128 (1952).
9) Vgl. dazu auch: E. Hanssen und E. Dodt, Mikroskopie **7**, 1 (1952).
10) Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

Aus der Kohlenaufbereitungsabteilung der Bergbauforschungsanstalt der Staatsmijnen in Limburg, Niederlande
(Leiter: Dr. C. Krijgsman)

Viskositätsmessung an sedimentierenden Suspensionen*)

Von P. G. Meerman

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1955)

In den Kohlenwäschen verwendet man öfters sedimentierende, also mechanisch instabile wässerige Suspensionen, beispielsweise von Baryt, Bergschlamm oder Magnetit. Diese haben die Funktion eines quasihomogenen Mediums, in dem die spezifisch schweren Bergteilchen zu Boden sinken und die spezifisch leichten Kohleteilchen schwimmen. Besonders aus wirtschaftlichen Gründen werden hier Suspensionen verwendet, da z. B. homogene Flüssigkeiten mit einer Wichte von etwa 1,6 zu teuer sind. Es werden weiterhin sedimentierende Suspensionen angewandt, weil nicht sedimentierende Suspensionen, wie sie für Dickspülungen benutzt werden, meistens eine zu hohe Viskosität aufweisen und deren Rückgewinnung aus einem verschmutzten Medium mit zu großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da die Geschwindigkeit, mit der die Kohle- und Bergteile schwimmen und sinken, durch die Viskosität und in vielen Fällen auch durch die Fließgrenze der Suspensionen bedingt wird, ist es von Bedeutung, das rheologische Verhalten dieser Suspensionen zu verstehen. Für diese Suspensionen muß man jedoch auf eine Anforderung, die meistens an eine rheologische Messung gestellt wird, verzichten, und zwar auf die Laminarströmung. In dieser Strömung behalten die Suspensionen nämlich nicht ihre Homogenität: die festen Teilchen sinken während der Messung ab.

Die Sinkgeschwindigkeit kugelförmiger fester Teilchen [1, 2] in Wasser von 20° C ist in Tabelle 1 gegeben.

In der Praxis sind diese Geschwindigkeiten öfters größer, weil die Teilchen einander anziehen und Flocken bilden, die mit großer Geschwindigkeit hinabsinken. So belief sich die Sinkgeschwindigkeit in einer Magnetittrübe (deren Teilchen einander magnetisch anziehen) auf etwa 1 cm/sec. einer Korngröße von etwa 70 Mikron entsprechend, während in Wirklichkeit sämtliche Teilchen < 50 Mikron waren, dabei 50 Gewichtsprozent < 30 Mikron und 20 Gewichtsprozent < 12 Mikron. Man ist gezwungen, an solchen Suspensionen rheologische Messungen in turbulenten Strömungen vorzunehmen. Für diese Messungen hat de Bruijn ein Stormer-Viskosimeter gebaut (Abb. 1). In der fabrikmäßigen Ausführung dieses Rotationsviskosimeters, die öfters zur Kontrolle von Dickspülungen angewandt wird, ist der Rotationskörper ein Zylinder. Dieser ist hier durch ein flaches Rührwerk ersetzt [3]. Auf dem Meßgefäß ist ein durchlochter Deckel angebracht, wodurch bei schneller Rotation fast keine trichterförmige Oberfläche mehr gebildet wird. Es wird die stationäre Drehgeschwindigkeit des Rotors (der Kehrwert der Zeit, die für 100 Umdrehungen erforderlich ist) bei verschiedenem Antriebsgewicht gemessen.

Für die Eichung dieses Viskosimeters mit Hilfe von Newtonschen Flüssigkeiten kann man mit Erfolg Dimensionsbetrachtungen benutzen [4]. Wird von geometrisch

Tabelle 1
Fallgeschwindigkeit kugelartiger Feststoffteilchen in Wasser (20° C) in cm/sek.

Art	Wichte	5 μ	15 μ	50 μ	150 μ	500 μ
Quarz	2,65	0,002	0,02	0,2	1,6	7,5
Baryt	3,90	0,004	0,04	0,4	2,4	11
Magnetit	5,0	0,005	0,05	0,5	3,0	15
Galenit	7,4	0,009	0,08	0,8	4,5	19

*) Vortrag, gehalten auf der 1. Tagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. am 16. Oktober 1954 in Stuttgart

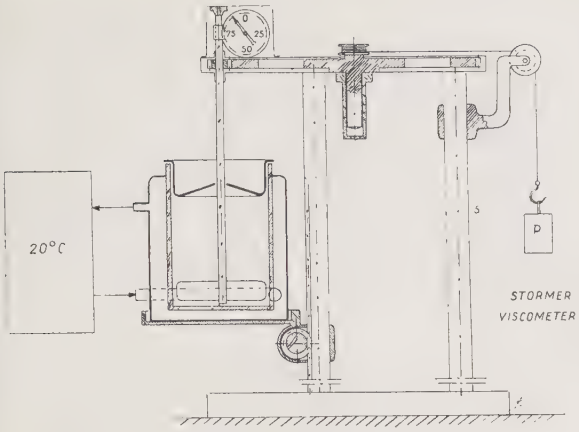


Abb. 1. Stormer-Viskosimeter nach de Bruijn

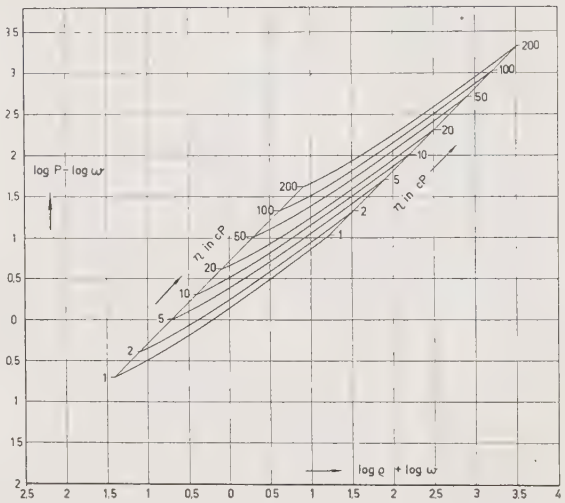


Abb. 2. Eichdiagramm für Messungen in turbulenter Strömung

ähnlichen Apparaten ausgegangen, so haben wir mit nachstehenden Variablen zu tun:

der Belastung P (Antriebsgewicht)
der Rotationsgeschwindigkeit ω
der dynamischen Viskosität η
der Dichte ϱ
der Abmessung des Apparats L

Nach der Theorie der Dimensionsanalyse läßt sich nun diese Anzahl der Variablen auf zwei reduzieren, indem man sie zu gegenseitig unabhängigen dimensionslosen Gruppen kombiniert, z. B. $\frac{P}{\eta\,\omega\,L^2}$ und $\frac{P\,\omega\,L^2}{\eta}$, zwischen denen der funktionelle Zusammenhang experimentell bestimmt werden kann. Da wir mit nur einem Apparat zu tun haben, bleibt L konstant, und wir können den Zusammenhang zwischen $\frac{P}{\eta\,\omega}$ und $\frac{\varrho\,\omega}{\eta}$ bestimmen. Um nun unmittelbar aus Messungen von P, ω und ϱ den Wert von η ablesen zu können, wurde ein Diagramm mit Kurven für konstante Viskositätswerte (Abb. 2) aufgestellt. Nur (log P-log ω) und (log ϱ + log ω) werden berechnet, η kann ohne weiteres abgelesen werden. Die Eichkurve basiert auf Messungen mit homogenen Flüssigkeiten, deren Viskositätswerte zwischen 1 und 300 cP und deren Dichten zwischen 1 und 2,4 liegen. In logarithmischer Form liegt eine nahezu gradlinige Beziehung zwischen $\frac{P}{\eta\,\omega}$ und $\frac{\varrho\,\omega}{\eta}$ vor; über einen ziemlich großen Bereich gilt die Formel:

$$\frac{P}{\eta\,\omega} = A\left(\frac{\varrho\,\omega}{\eta}\right)^n \text{ oder } P = A\,\omega^{n+1}\,\varrho^n\,\eta^{1-n},$$

die sich bei vielen Strömungsproblemen geltend macht. Unter unseren Meßverhältnissen ist n etwa 0,7; bei niedrigeren Werten von $\frac{\varrho\,\omega}{\eta}$ (d. h. der Reynoldsschen Zahl) wird n geringer; im Laminargebiet nämlich wird dieser Exponent gleich Null. $n = 0{,}7$ besagt, daß das zur Erzielung einer bestimmten Geschwindigkeit erforderliche Gewicht nicht mehr der Viskosität proportional ist, sondern nur der 0,3-Potenz derselben. Hieraus geht hervor, daß die Bestimmung von η erheblich an Genauigkeit einbüßt.

Bei den Messungen setzen wir keine zu niedrige Geschwindigkeit an, weil sonst die Lagerreibung relativ vom Einfluß wird, und auch keine zu hohe Geschwindigkeit, damit wir über eine passende Meßzeit verfügen können und der Einfluß der Anlaufzeit, während welcher der Rotor seinen stationären Zustand erreicht, nicht zu groß wird.

Mit Hilfe des geeichten Apparats wurden anschließend Messungen an sedimentierenden Suspensionen vorgenommen [3]. Um Komplikationen infolge Flokkulationswirkung zu vermeiden, wurden kolloidchemisch stabile Suspensionen angewandt, und zwar Suspensionen von Glaskörnern, die durch Feinzerkleinerung erhalten wurden, in 0,01 n Ammoniak. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für eine bestimmte Konzentration (13,9 Volumenprozent, Wichte 1,20). Hieraus zeigt sich, daß es einen Bereich gibt, in dem die scheinbare Viskosität konstant ist. Bei verhältnismäßig niedrigen und insbesondere bei verhältnismäßig hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten steigt die Viskosität jedoch mit zunehmender Drehzahl an. Wir können

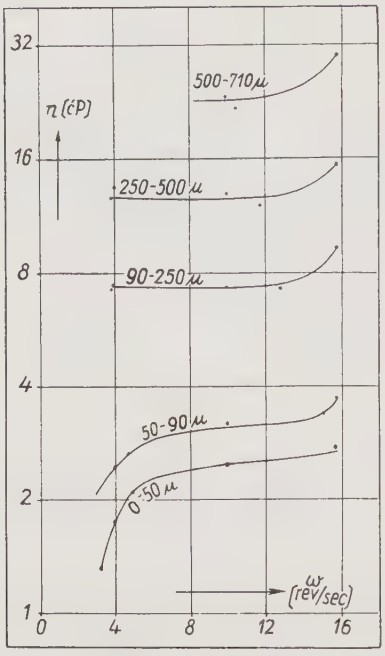


Abb. 3. Viskositätswerte für Glassuspensionen, Wichte 1,20

dafür eine Anzahl Gründe anführen, und zwar zunächst triviale, wie den bereits erwähnten Anlaufeffekt bei hohen Geschwindigkeiten und die Reibung bei niedrigen Geschwindigkeiten. Daneben kann die scheinbare Viskosität bei hohen Geschwindigkeiten und hohen Konzentrationen durch Dilatanz und bei hohen Geschwindigkeiten und grobem Korn durch Auszentrifugieren zunehmen. Im allg. kann jedoch gesagt werden, daß zwischen 5 und 12 Umdrehungen je sec wohl zuverlässige Ergebnisse erzielt werden. Doch kommt die Frage auf: weshalb ist der Einfluß der Korngröße so wichtig, und weshalb weisen die gröberen Suspensionen eine soviel größere Viskosität auf? Bekanntlich sind von kolloidchemisch instabilen Suspensionen eben die feinsten am stärksten viskos, und ferner ist nach dem Einsteinschen Gesetz nur die Volumenkonzentration und nicht die Teilchengröße maßgebend für die relative Viskosität. Man könnte dafür eine mechanische Wechselwirkung verantwortlich machen. Die Teilchen werden nämlich durch Zusammenstöße in ihrer Rotationsbewegung gehemmt, was eine Energieabsorption mit sich bringt. Da diese Wechselwirkung auch in nicht sedimentierenden Suspensionen vorhanden sein müßte, wurden Messungen bei derartigen Suspensionen vorgenommen. Dafür wurden Sandtrüben in salpetersaurem Quecksilbernitrat angewandt. Wie Tabelle 2 zeigt, wird bei diesen jedoch die Viskosität kaum durch die Korngröße bedingt, was durchaus dem Einsteinschen Gesetz entspricht. Die mechanische Wechselwirkung ist hier noch so klein, daß sie nicht zutage tritt und demnach nicht für die großen Unterschiede, die sich bei sedimentierenden Suspensionen vorfinden, verantwortlich gemacht werden kann. Es bleibt so nur die

Tabelle 2

Sandsuspensionen in $Hg(NO_3)_2$ - HNO_3 spez. Gew. 2,65

Vol % Sand	Korndurchmesser	η bei $\omega = 10$ U/sec (cP)
13,9	$< 125\,\mu$	12,5
	$125 - 250\,\mu$	12,5
	$250 - 500\,\mu$	13,0
	$500 - 710\,\mu$	11,5
27,8	$< 125\,\mu$	42
	$500 - 710\,\mu$	39

Erklärung übrig — und nachträglich betrachtet liegt diese wohl auf der Hand —, daß die Tendenz zum Sedimentieren selbst eine scheinbare Vergrößerung der Viskosität zur Folge habe. Ein Teil der vom Rührwerk auf die Suspensionen ausgeübten Arbeit wird benutzt, um den Teilchen eine gewisse potentielle Energie zu erteilen. Zwar wird die Arbeit, die dazu erforderlich ist, ein bestimmtes Volumen an Teilchen homogen über die Suspension zu verteilen, in erster Annäherung nicht durch die Größe dieser Teilchen bedingt. Je Zeiteinheit müssen aber die groben Teilchen im Vergleich zu den feinen weit häufiger aufwärts geführt werden. Berechnen wir nur die potentielle Energie, wobei also auf Berücksichtigung der kinetischen Wirkungen verzichtet wird, so läßt sich schon ein wesentlicher Teil dieser Unterschiede erklären. Bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten und groben Körnern stellt diese Energie fast schon die Hälfte der zugeführten Rotorarbeit dar. Wird auch hier die Dimensionsanalyse angewandt, so hat man damit zu rechnen, daß außer P, ω, η, ϱ und L überdies die Abmessung D und die Wichte ϱ_s der Teilchen, sowie die Schwerkraftbeschleunigung g berücksichtigt werden müssen. Bei konstanter Konzentration und konstanter Teilchenform müssen jetzt fünf dimensionslose Gruppen (4) zusammengestellt werden, beispielsweise in folgender Gestalt:

$$\frac{P}{\eta\,\omega\,L^2} = f\left[\frac{\varrho\,\omega\,L^2}{\eta},\ \frac{(\varrho_s/\varrho - 1)\,g\,D^3}{\eta^2/\varrho^2},\ \frac{D}{L},\ \varrho_s/\varrho\right].$$

(Es sei bemerkt, daß sich η und ϱ hier auf das Medium beziehen.)

Die beiden ersten Gruppen sind denjenigen, die bereits bisher zur Anwendung gelangten, ähnlich (die zweite ist ja die Reynoldssche Zahl). Die dritte Gruppe enthält die reduzierte Masse und kann als Homogenisierungsparameter aufgefaßt werden. In Abb. 4 ist dieser graphisch als Funktion der ersten Gruppe bei konstanter Reynoldsscher Zahl eingetragen, Aus dem Diagramm folgt:

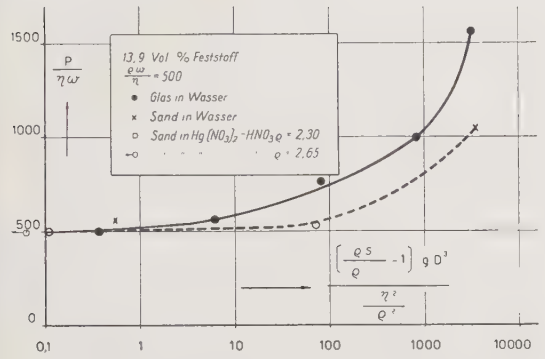


Abb. 4. Einfluß des Homogenisierungsparameters auf das benötigte Antreibgewicht (Re = konstant)

1. Bei kleinen Werten des Homogenisierungsparameters ist der Widerstandsparameter $\frac{P}{\eta\,\omega\,L^2}$ nur eine Funktion der Reynoldsschen Zahl. Dies kommt auch in den Beziehungen von Einstein und anderen zum Ausdruck:
   bei konstanter Volumenkonzentration und Teilchengröße wird die Viskosität nicht sedimentierender Suspensionen nicht durch die Wichte und Größe der Teilchen bedingt.
2. Die Störung infolge Homogenisierungsarbeit macht sich bei zunehmenden Wichteunterschieden und Teilchengrößen in stärkerem Maße geltend.
3. Die Kornform wird von Einfluß sein. Die Kurve der Sandkörner liegt unterhalb der des pulverisierten Glases.
4. Die Viskositätsunterschiede infolge der Streuung in der Korngröße, die von Ward und Whitmore (5) beschrieben wurden, kommen hier nicht zum Ausdruck, und zwar allem Anschein nach, weil die Streuungen unserer Kornbereiche nicht weit voneinander abweichen.

Was haben wir jetzt in Hinsicht auf unsere Bestrebung, hier eine Viskosität zu messen zu folgern?

Nur, wenn der Wert des Homogenisierungsparameters klein ist, läßt sich mit einer leidlichen Genauigkeit die Viskosität aus den Messungen herleiten. Zum Glück hat man es in der Praxis der Kohlenaufbereitung meistens mit Teilchen unter 100 μ und bei Verwendung von Magnetit mit Teilchen unter 50 μ zu tun. Hierbei sind die Fehler noch nicht zu groß, so daß ziemlich genaue Viskositätsmessungen möglich sind. Für gröbere Teilchen ist diese Methode jedoch nicht geeignet.

Van der Walt und Fourie (6) haben neulich eine Möglichkeit angegeben, die hier vorliegenden Schwierigkeiten zu überwinden. Diese Autoren verwenden außer einem zylindrischen Rotor in dem Stormer-Viskosimeter ein Rührwerk mit gesondertem Antrieb, das die Homogenisierungsarbeit liefert. Dieses Rührwerk läuft immer mit einer konstanten Drehzahl, und seine Bewegung ist der Bewegungsrichtung des Meßzylinders entgegengesetzt. Infolge dieser entgegengesetzten Richtung wirkt das Rührwerk hemmend auf den Meßzylinder ein, was eine Korrektion notwendig macht. Es wird also bestimmt: erstens die Belastung und zweitens die Geschwindigkeit, die sich einstellen würde, wenn es keine hemmende Wirkung seitens des homogenisierenden Rührwerks gegeben hätte.

Die Korrektur ist eine Funktion der Drehgeschwindigkeit beider Rührwerke, was aus den Formeln für turbulente Flüssigkeitsströme hergeleitet werden kann.

Es bleiben jetzt noch einige Punkte übrig, die eine nähere Aufmerksamkeit erfordern:

1. Wie gewinnt man in dem großen Betrieb rasch einen Einblick in die Größe der Viskosität der Waschflüssigkeit? Die Messungen mit dem Stormer-Viskosimeter, die für Entwicklungsarbeiten sehr nützlich sind, sind für die alltägliche Praxis zu umständlich. Fontein (7) hat für diesen Zweck ein einfaches, solides Gerät konstruiert, das Pendel-Viskosimeter, das den Widerstand, den das in die Flüssigkeit absinkende Bergteilchen erfährt, zeigt. Ein fest an einem ziemlich schweren Pendel befestigter kleiner Zylinder bewegt sich durch die Suspension, die durch einen Luftstrom homogen gehalten wird (Abb. 5).

Es wird die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Amplitude des Pendels abnimmt. Das Gerät kann mit homogenen

Flüssigkeiten geeicht werden; die Luftzufuhr hat kaum irgendwelchen Einfluß auf das Meßergebnis.

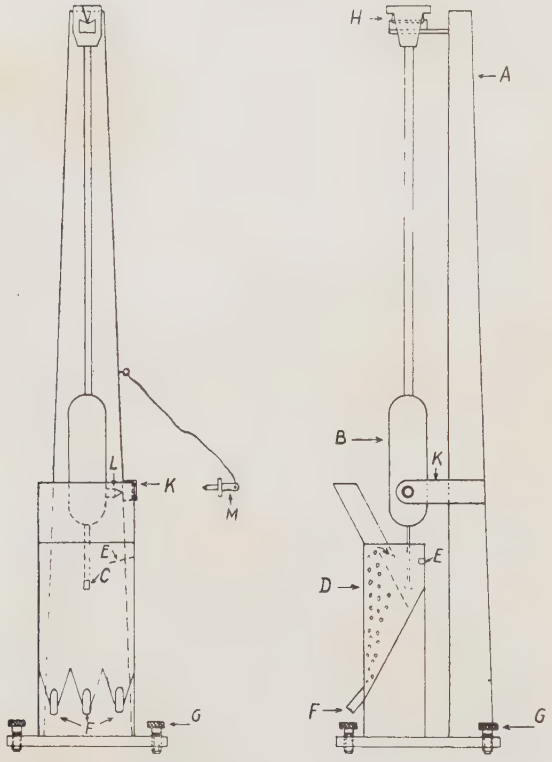


Abb. 5. Pendel-Viskosimeter nach Fontein

2. Viele Suspensionen gehorchen nicht den einfachen Gesetzen der Newtonschen Flüssigkeiten, in vielen Fällen jedoch wohl annähernd den Bedingungen des Binghamschen Systems

$$\eta_{diff} = \frac{\tau - \tau_o}{D}.$$

In dieser Formel stellt

η_{diff}	die differentielle Viskosität
D	die Schubgeschwindigkeit
τ	die Schubspannung und
τ_o	die Fließgrenze

dar.

Mit Rotationsviskosimetern können bei Substanzen dieser Art im Laminargebiet sowohl η_{diff} als τ_o bestimmt werden. Anscheinend läßt die Viskosität bei wachsender Drehgeschwindigkeit nach. Zieht man jedoch die Belastung P_o proportional zu τ_o von der Gesamtbelastung ab, so erhält man eine konstante Viskosität, die differentielle Viskosität.

Für diesen Zweck verwenden wir ein Gerät, das von van Olphen (8) entworfen ist und gleichfalls auf dem Stormer-Viskosimeter basiert. Es ist gekennzeichnet durch einen engen Spalt zwischen den beiden Zylindern und durch das Vorhandensein von Rippen, um etwaigem Schlupf Einhalt zu tun.

Im allg. wird mit diesem Gerät im Laminargebiet gemessen; es eignet sich nicht für sedimentierende Suspensionen.

Mit dem de Bruijnschen Apparat wird etwas Ähnliches gemacht: wird ein Nachlassen der der graphischen Darstellung entnommenen Viskosität mit zunehmender Drehgeschwindigkeit festgestellt, so wird durch rechnerisches Ausprobieren eine derartige Belastung P_o von der Gesamtbelastung abgezogen, daß die Viskosität unabhängig von der Drehgeschwindigkeit wird. Mit Hilfe des von van Olphen hergestellten Viskosimeters kann die Fließgrenze in absoluten Einheiten(dyn/cm²) bestimmt werden, jedoch mit dem de Bruijnschens Apparat nicht. Wir haben nun eine Anzahl Versuche mit nicht sedimentierenden Suspensionen (Dickspülungen) angestellt, um die Proportionalitätskonstante zwischen P_o und τ_o zu bestimmen (Tab. 3).

τ_o in dyn/cm² entspricht etwa 1,3 mal P_o in g. Es wird keine große Genauigkeit erreicht, aber wenn man berücksichtigt, daß diese Suspensionen meistens auch eine gewisse Thixotropie aufweisen, ist das Resultat befriedigend. Es zeigt sich jedoch, daß auch die differentielle Viskosität, die nach der Eichung für beide Apparate dieselbe sein müßte, ziemlich große Unterschiede aufweist, eine weit größere als für die gleichfalls dargestellten viskosen Flüssigkeiten. Der Grund dafür ist, daß die Abhängigkeit zwischen der Fließgeschwindigkeit und der Belastung für die Binghamschen Stoffe nicht gleichförmig mit der für die rein viskosen Stoffe verläuft. Dies bedeutet eine neue Schwierigkeit, die der Messung in dem turbulenten Gebiet anhaftet. Die Ursache ist, daß durch das Auftreten einer neuen Stoffeigenschaft τ_o die beiden dimensionslosen Größen nicht mehr zur Charakterisierung des Systems ausreichen. Van Olphen (8) zeigt diese Wirkung (für eine Strömung durch ein Rohr) in einem Druck-Mengen-Diagramm. Die Spülungen mit großen Fließgrenzen weisen eine große Laminarstrecke auf; ihre Fließkurven kann man nicht durch ein einfaches Hinaufschieben an der Druckachse entlang mit derjenigen

Tabelle 3

Messungen der Viskosität und der Fließgrenze mit verschiedenen Instrumenten

Newtonsche Flüssigkeiten

Apparat \ Nr.	η (cP) 9	10	11	12	13	14	15
Höppler	20,0	58,3	169	44	138	230	282
v. Olphen	21,4	61,0	164	46	134	230	285
Stormer	19,8	58,0	170	42	140	228	275

Binghamsche Systeme

Apparat \ Nr.	19	20	21	22	23	24	25	26	
v. Olphen (τ_o)	120	38	47	60	38	31	25	15	dyn/cm²
Stormer (P_o)	82	28	39	50	31	24	19	13	Gramm
τ_o/P_o	1,46	1,36	1,21	1,20	1,23	1,29	1,32	1,15	
v. Olphen (η_{diff})	7,4	4,4	4,4	4,8	3,6	4,2	4,8	6,0	cP
Stormer (η_{diff})	12,9	5,5	5,0	5,0	5,4	5,7	5,2	5,5	cP
v. O/St.	0,57	0,80	0,87	0,96	0,67	0,74	0,92	1,09	

der Spülung ohne Fließgrenze zusammenfallen lassen. Man sollte hierbei noch eine neue Abhängigkeit mit z. B. der dimensionslosen Größe $\frac{\tau_o}{\eta\,\omega}$ hinzuziehen. Wir haben auf experimentellem Wege noch kein genügendes Material dafür gesammelt. Für die groben Suspensionen aus der Wäsche ist diese Fließgrenze meistens klein, so daß diese neue Verwicklung hier keine zu großen Schwierigkeiten bereitet. Magnetitsuspensionen bilden in dieser Hinsicht jedoch eine Ausnahme.

Auch die Ergebnisse der sehr sorgfältig durchgeführten Versuche von van der Walt und Fourie können, wenn die Fließgrenze nicht zu groß ist, mit Hilfe der bereits erwähnten Strömungsformel und mittels $(P - P_o)$ anstatt P beschrieben werden (9). P_o und η nehmen wie erwartet mit ansteigender Konzentration dieser Suspensionen, die Baryt als Feststoff enthalten, zu.

Schlußfolgerung:

Wiewohl an die Genauigkeit, mit der gemessen wird, keine hohen Anforderungen gestellt werden dürfen, kann das rheologische Verhalten der Suspensionen aus den Kohlenwäschen in den meisten Fällen angemessenerweise mit dem beschriebenen Stormer-Viskosimeter bestimmt werden.

Wird die Sinkgeschwindigkeit zu groß, so ist diese Methode nicht mehr geeignet; im Prinzip bietet dann die von van der Walt und Fourie entwickelte Methode einen Ausweg. Bei hohen Fließgrenzen muß auch diese Größe als Variable in die Eichung einbezogen werden.

Zusammenfassung

In den Kohlen- und Erzaufbereitungsanlagen werden als Schwerflüssigkeitsmittel Suspensionen verwendet, deren Teilchen von der Größenordnung 5—100 Mikron sind. Die Sinkgeschwindigkeit dieser Teilchen ist derart, daß Viskosimetrie bei laminarer Strömung in Rotationsviskosimetern nicht möglich ist. Es wird eine Methode beschrieben, bei welcher im turbulenten Gebiet mittels eines Stormer-Viskosimeters (bei dem der innere Zylinder durch einen flachen Rührer ersetzt worden ist) die Viskosität gemessen wird. Für diese, von de Bruyn entwickelte Methodik kann mittels Ähnlichkeitsbedingungen ein Eichdiagramm aufgestellt werden. Es zeigt sich, daß die Entmischung der Suspension sich als eine scheinbare Erhöhung der Viskosität bemerkbar macht, jedoch im obengenannten Kornbereich nur in geringfügiger Weise. Auch hier sind Ähnlichkeitsbetrachtungen nützlich, um den quantitativen Sachverhalt zu zeigen.

Eine Verbesserung der Methodik ist von van der Walt und Fourie vorgeschlagen worden. Diese Autoren benutzen, in einem Viskosimeter vom Stormer-Typus, einen zweiten Rührer, mit konstanter Drehzahl, als Homogenisator. Die Rückwirkung dieses zweiten Rührwerks auf das zylindrische Meßrührwerk wird als Korrektion im Meßresultat eingetragen.

Nach einer kurzen Besprechung des Fonteinschen Pendelviskosimeters für betriebliche Messungen wird näher eingegangen auf die Messung an Binghamschen Systemen, zu denen viele Suspensionen wenigstens angenähert gehören. Ein Vergleich (bei nicht-sedimentierenden Suspensionen) zwischen Messungen unter laminaren und turbulenten Verhältnissen zeigt, daß bei letzteren der Einfluß der Fließgrenze nicht, wie bei ersteren, additiv auf die Strömung einer Newtonschen Flüssigkeit superponiert werden kann. Messungen von van Olphen bei turbulenter Strömung in Röhren werden zur Erläuterung herangezogen. Bei einigermaßen größeren Fließgrenzen soll bei der Kalibrierung, neben einer Widerstandszahl und der Reynoldsschen Zahl auch eine dritte dimensionslose Zahl, die die Fließgrenze enthält:

$$\frac{\text{Fließgrenze}}{\text{differenzielle Viskosität} \times \text{Rotationsgeschwindigkeit}}$$

herangezogen werden.

Literatur

1) Fontein, F. J., Beitrag C6 zum 2. Internationalen Kongreß für Steinkohlenaufbereitung (Essen 1954).

2) Bergholz, H. W., Erdöl und Kohle **7**, 82 (1954).

3) de Bruijn, H. and P. G. Meerman, Proceedings of the First International Congress in Rheology II, 160 (Scheveningen 1948).

4) Blok, H., Discussion on paper by H. de Bruijn and P. G. Meerman, Proceedings of the First International Congress on Rheology III, 55 (Scheveningen 1948).

5) Ward, S. G. and R. L. Whitmore, Brit. J. Appl. Physics **1**, 286, 325 (1950).

6) van der Walt, P. J. und A. M. Fourie, Beitrag A VII 2 zum 2. Internationalen Kongreß für Steinkohlenaufbereitung (Essen 1954).

7) Fontein, F. J., Chem. Weekblad **45**, 861 (1949).

8) van Olphen, H., J. Inst. Petroleum **36**, 223 (1950); Ibid., Diss. (Delft 1951).

9) Meerman, P. G., Diskussion zu Beitrag A VII 2, 2. Internationaler Kongreß für Steinkohlenaufbereitung (Essen 1954).

Diskussion

W. Meskat: Der Viskositätsbegriff setzt die laminare Strömung voraus. Man sollte daher bei turbulenten Strömungen diesen Begriff vermeiden und dafür eine Flüssigkeits-Widerstandsgröße einführen.

Aus der Stichting Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek, Bogor, Indonesien

Phasenkontrast-Mikroskopie natürlicher Kautschuk-Latices

Von Th. G. F. Schoon

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Dezember 1954)

A. Einleitung und Literatur

Allgemein besteht großes Interesse an genauen Unterlagen über Teilchenformen und Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilung in Latices, sowohl natürlichen Milchsäften wie den kolloiden Zerteilungen synthetischer Hochpolymerer, da diese Eigenschaft wahrscheinlich ebenso wie bei den meisten anderen kolloid auftretenden Substanzen die Eigenschaften des technisch zur Verarbeitung kommenden getrockneten Gels beeinflussen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Hauser (1), Frey Wyssling (2) und vielen anderen Autoren (3) ist bis in die letzte Zeit noch viel Arbeit auf diesem Spezialgebiete mit dem normalen Mikroskop geleistet worden (4). Die ersten Versuche mit dem Elektronenmikroskop (5) stießen auf präparative Schwierigkeiten. Erst in den letzten Jahren gelang es, durch Behandlung mit Brom (6) die Kautschukpartikel derart zu härten, daß sie Eintrocknungsvorgang und Bestrahlung mit Elektronen überstanden und Teilchengrößenangaben gemacht werden konnten (7, 8). Parallel dazu gingen die Versuche von Lucas (9), mit dem Ultraviolettmikroskop weiterzukommen, wobei allerdings mit der Möglichkeit photochemischer Spaltungsprozesse und Verflüssigung des Kautschuks gerechnet werden muß (10).

Die Möglichkeiten der Phasenkontrastmikroskopie für die Untersuchung von Kautschuk und Kunststoffen wurde zwar in einem Buch von Bennett und Mitarbeitern (11) im Jahre 1951 erwähnt, jedoch sind derartige Untersuchungen an Latices bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Das theoretische Auflösungsvermögen normaler Lichtmikroskope kann in der Praxis bisher nicht voll ausgenützt werden, weil die Kontraste der kleinen Teilchen gegenüber dem umgebenden Serum bedingt durch die nur kleine Differenz im Brechungsindex zu gering sind. In dieser Hinsicht ist vom Phasenkontrastverfahren (11, 12) eine Verbesserung der experimentellen Bedingungen zu erhoffen. Man darf zwar niemals die hohe Auflösung der Elektronenmikroskope erwarten, hat jedoch den großen Vorteil, in der flüssigen Phase mikroskopieren zu können.

B. Apparative Hilfsmittel

Die im folgenden berichteten Untersuchungen wurden am Ortholux-Forschungsmikroskop der Fa. Leitz/Wetzlar mit Phasenkontrast-Optik Pv 01 90/115 und wahlweise mit Heine-Kondensor sowie Dunkelfeld-Kondensor D 120 A durchgeführt (12).

Die Photographie erfolgte mit dem Periplan 10 × und Gehäuse der Leica III f. Als Filmmaterial diente Gevaert Micrograin. Die genaue Vergrößerung auf dem Film wurde durch Mikrophotographie einer geritzten Teilung mit 10 μ Distanz zu 350× festgestellt. Zwecks Auswertung wurde auf Papier ca. 3× oder 6× nachvergrößert, so daß die Gesamtvergrößerung etwa 1050:1 oder 2100:1 betrug.

C. Die Existenz sekundärer Kolloidteilchen

1. *Definition*

Folgt man der Nomenklatur auf dem Gebiet der Makromoleküle nach Stau-

dinger (13), muß man die natürlichen Latices als Kolloide an der Grenze der Dispersionen ansehen, die wieder unterschieden werden müssen in Sphärokolloide und Linearkolloide. Der überwiegende Teil aller Latices liegt als Sphärokolloide vor. Es wird sich nun durch das Experiment zeigen, daß es nützlich sein kann, eine zusätzliche Differenzierung zu gebrauchen. Rein formal setzen wir fest:

Primäre Kolloide sind Kolloide, die aus Molekülen aufgebaut sind. Sekundäre Kolloide entstehen aus primären Kolloiden in der gleichen Weise wie primäre aus Molekülen, also durch Zusammenlagerung zu größeren Teilchen in den üblichen Formen der Kolloidteilchen.

Theoretisch können also durch sphärolithartige Zusammenlagerung von Linearkolloiden oder durch mehr oder weniger kugelige Aggregation von sphärischen Teilchen sekundäre Sphärokolloide entstehen. Sekundäre Linearkolloide können dementsprechend ebenso durch faserige Zusammenlagerungen primärer Linearkolloide wie auch durch fadenförmige Aggregation von Kugeln entstehen. Kriterium für den Begriff: sekundäre Kolloidteilchen ist in jedem Fall die regelmäßige Form im Gegensatz zu den charakteristischen unregelmäßigen Haufenbildungen normaler Flokkulate oder Koagula. Abb. 1 verdeutlicht am Modell den Aufbau derartiger sekundärer Kolloidteilchen.

2. *Beispiel: Polyvinyl-Azetat*

Den Modellfall finden wir wieder bei der mikroskopischen Untersuchung von Polyvinyl-Azetat-Latex der Fa. Rhone Poulenc, Paris (Rhodopas 6000). Die primären Teilchen haben Durchmesser zwischen 1,4 μ und 2,0 μ. Die sekundären Partikel, die entweder Kugeln oder die Kugelform annähernde Polyeder bilden, weisen Durchmesser zwischen 10 μ und 20 μ auf, sind also streng genommen schon nicht mehr als Kolloide anzusehen (Abb. 2).

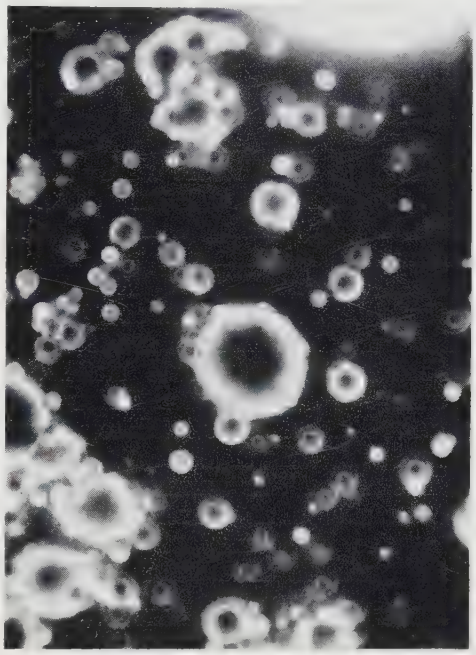


Abb. 2. Polyvinyl-Azetat-Latex, 1050×. Kuglige Teilchen von etwa 1,4—2,0 μ Durchmesser bauen sekundäre sphärische Teilchen auf mit Durchmessern von etwa 10—16 μ. Das mittlere Teilchen hat noch eine Art Polyederform (in der Ebene des Kugeldurchmessers aufgenommen).

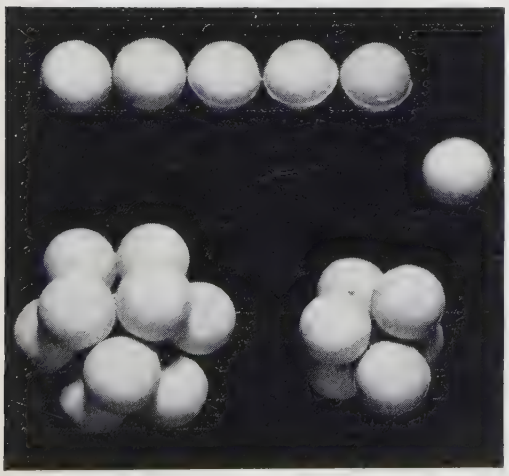


Abb. 1. Modelle einfacher sekundärer Kolloidteilchen

D. Natürliche Kautschukmilchsäfte als Mischungen primärer und sekundärer Kolloidteilchen im wäßrigen Medium

Bei der verwendeten relativ hohen Vergrößerung erwies sich gleich zu Beginn der Untersuchung natürlicher Kautschuklatices die Brownsche Bewegung der Teilchen als sehr störend. Es wurde versucht, durch Zufügen von Gelatine zum verdünnten ammonierten Latex die Brownsche Bewegung zu stoppen, was am besten gelang durch Eingießen des Latex in die über 40° C erwärmte Gelatinelösung. Nun zeigten alle größeren Teilchen im ersten Augenblick der mikroskopischen Untersuchung deutlich einen mosaikartigen Aufbau aus kleineren Bausteinen. Nach bereits sehr kurzer Zeit

jedoch verschwanden die Strukturen in den Partikeln wieder mehr oder weniger. Es wurde daraus gefolgert, daß die natürlichen Kautschukmilchsäfte neben den eigentlichen primären Kolloidteilchen auch ziemlich viel sekundäre Teilchen enthalten, wobei beide Sorten sphärische Formen aufweisen. Das Verschwinden der Strukturen im starken Licht des Mikroskops läßt sich nur durch Koaleszenz erklären, die als Folge der photochemischen Spaltungsprozesse am Molekül auftritt. Auch ein Stück Standard Crepe, daß einige Zeit im Sonnenlicht liegt, wird zu einer Art Flüssigkeit depolymerisiert.

Zur Lösung der Aufgabe, die ursprüngliche Struktur zu fixieren, wurde zunächst an die Möglichkeit der Härtung durch Bromieren gedacht, analog dem in der elektronenmikroskopischen Präparation eingebürgerten Verfahren. Der Einfachheit halber wurde die durch Bradford (14) angewandte Präpariertechnik benützt, bei der ein Tropfen des irgendwie stabilisierten oder auch nur ammonierten Latex für eine mehr oder weniger lange Zeit Bromdämpfen ausgesetzt wird. Es ergab sich, daß schwaches Bromieren des ammonierten Milchsaftes, welches oben ausreichend war, die Brownsche Bewegung zu stoppen, tatsächlich auch an allen mikroskopisch gut sichtbaren Teilchen eine Sekundärstruktur fixierte. Längeres Bromieren ließ diese Struktur zum größten Teil wieder verschwinden. Durch das Dunkelfeldbild sowohl wie das Phasenkontrastbild wurde gesichert, daß eine große Zahl kleinerer Teilchen — etwa der gleichen Größe oder kleiner als die Strukturen in größeren Teilchen — frei existieren.

Aus diesem Resultat wurde nun der Schluß gezogen, daß natürliche Latices als Mischungen von primären und sekundären Kolloidteilchen überwiegend kugliger Form anzusehen sind.

1. *Beispiel: Ficus Elastica*

Der etwas größeren Teilchengrößen wegen wurde zunächst Latex von Ficus Elastica näher untersucht. Um zu sichern, daß Nichtkautschukbestandteile das Bild nicht unkontrollierbar verändern können, wurde gleich nach dem Zapfen leicht ammoniert und rasch zentrifugiert. Dadurch gelang es, eine weiße Fraktion, wie bereits auch bei Hevea-Latex bekannt (2, 15), abzutrennen. Diese weiße Fraktion wurde mikroskopisch untersucht, wie oben beschrieben. Abb. 3

Abb. 3. Latex von Ficus Elastica, weiße Fraktion, leicht bromiert, 1050 ×
Viele der größeren sphärischen Teilchen sind deutlich sekundäre Teilchen. Die Primärteilchen müssen etwa einen Durchmesser kleiner als 450 mμ aufweisen.

illustriert das Resultat. Die primären Teilchen scheinen etwa 450 mμ Durchmesser zu haben, können jedoch, da wir uns sehr nah an der Auflösungsgrenze optischer Mikroskope bewegen, auch kleiner sein. Die Sekundärteilchen können bis zu Durchmessern von mehreren μ anwachsen.

2. *Beispiel: Ficus Nekbudu*

Dieser Latex ließ sich auf keine Weise von seinem intensiv grünen Farbstoff trennen und wurde darum nicht zentrifugiert. Die phasenkontrastmikroskopische Untersuchung ergibt qualitativ das gleiche Bild wie auch Ficus Elastica. Nichtkautschukbestandteile und Farbstoffe stören also bei der Phasenkontrastmikroskopie von Latices nicht. Harze werden offenbar durch das Ammoniak molekular gelöst.

3. *Beispiel: Hevea Brasiliensis*

Von diesem am meisten verwendeten Latex wurde sowohl frische weiße Fraktion (Abb. 4) untersucht, die erst nach der Abtrennung der gelben Fraktion (15) in der Zentrifuge ammoniert wurde, als auch etwa zwei Jahre alte und solange ammoniert bewahrte weiße Fraktion, zuletzt ein durch van Essen (16) extrem von Nichtkau-

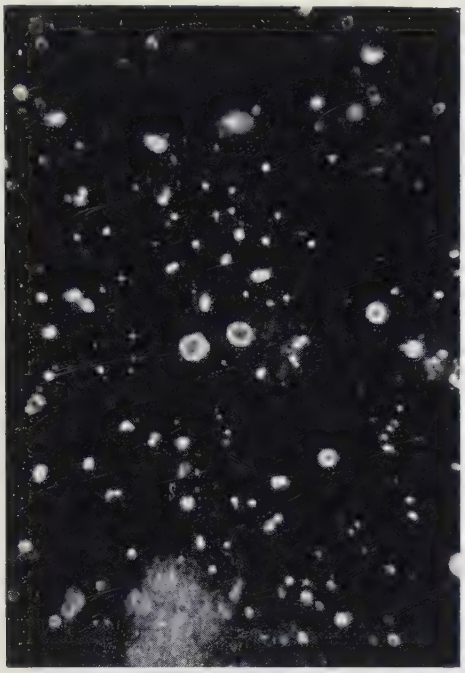


Abb. 4. Latex von Hevea Brasiliensis, weiße Fraktion, leicht bromiert, 1050 ×

tschukbestandteilen gesäuberter Latex (Vulcastab stabilisiert). Unterschiede zwischen diesen verschiedenen Latices konnten nicht festgestellt werden. Deutlich besteht auch Hevea Latex aus einer Mischung primärer und sekundärer sphärischer Teilchen. Auch hier kann man die Durchmesser der primären Teilchen auf maximal 450 mμ festlegen. Die maximale Größe der Sekundärpartikel bleibt meist unter 2 μ.

4. *Beispiel: Manihot Dichotoma*

Eine Überraschung ergab die Untersuchung des Milchsaftes von Manihot Dichotoma (Abb. 5). Deutlich ist dieser Latex als eine Mischung primärer Sphärokolloide und sekundärer Linearkolloide sowohl als Sphärokolloide zu betrachten. Die Aufteilung der Stäbchen in die aufbauenden Kugeln ist nach schwachem Bromieren soeben mikroskopisch auflösbar.

E. Der Einfluß des Bromierens auf Teilchenform und Teilchengröße, erläutert am Beispiel Castilloa Nicoyensis

Den Einfluß des Bromierungsprozesses zu untersuchen, gelang am besten an Latex von Castilloa Nicoyensis, ebenfalls einer Mischung primärer und sekundärer kugelförmiger Teilchen. Die Teilchen sind durchweg bereits unbromiert ziemlich groß und

Abb. 5. Latex von Manihot Dichotoma, leicht bromiert, 1050 ×
Beispiel für das Auftreten sekundärer Linearkolloide aus primär kugligen Teilchen

gegen Lichtwirkung noch empfindlicher als die der anderen Kautschuksorten. Trotzdem kann man in Abb. 6 eine Sekundärstruktur bereits im unbromierten Präparat ahnen. Nach kurzem Bromieren (1 min.) erscheint die Struktur der sekundären Teilchen deutlich ausgeprägt (Abb. 6b). Bromiert man erheblich länger (5 min und mehr) geht ein Teil der Teilchen in kristalloide Formen über (Abb. 6c).

F. Diskussion der Ergebnisse

Diese Untersuchung ist keineswegs als abgeschlossen anzusehen. Trotzdem darf wohl gewagt werden, bereits jetzt festzustellen, daß die hier mit dem Phasenkontrastmikroskop untersuchten natürlichen Kautschukmilchsäfte ebenso wie Latex von Polyvinylazetat eine gemeinsame Eigenschaft aufweisen: Sie neigen alle zur Bildung sekundärer Kolloidteilchen, überwiegend kugliger Form. Auch in ganz frischen Latices wurden sekundäre Teilchen gefunden. Leider lassen die hier mitgeteilten Ergebnisse keinen Schluß zu auf die absolute Größe der primären Kolloidteilchen. Gesichert werden kann nur, daß dieselben, soweit mikroskopisch sichtbar, immer kuglig sind und einen Durchmesser unter ca. 450 mμ aufweisen müssen. Es ist wohl möglich, daß mehrere Sorten primärer Teilchen existieren, die natürlich teilweise unter der Sichtbarkeitsgrenze auch im Phasenkontrastmikroskop liegen können.

Zweifelsohne wird es nützlich sein, in Zukunft mit der phasenkontrastmikroskopischen Untersuchung die elektronenmikro-

skopische zu kombinieren. Dabei darf man erwarten, daß die Primärteilchen durch das Elektronenmikroskop unverfälscht (abgesehen von der Vergrößerung der Teilchen durch die Anlagerung des Broms) wiedergegeben werden.

Bei den größeren und stärker absorbierenden Sekundärteilchen jedoch können eventuelle Fehler, die durch Verfließen der Teilchen unter dem stark depolymerisierenden Einfluß des Elektronenbombardements entstehen können, vermieden werden durch Gebrauch des Phasenkontrastmikroskops.

Abb. 6a

Abb. 6b

Abb. 6c

Abb. 6. Latex von Castilloa Nicoyensis, 1050 ×.
a) Nicht bromiert, etwas fixiert durch Eingießen in Gelatinelösung;
b) Bromiert nach Bradford (15) eine Minute. Jetzt sind viele sekundäre sphärische Teilchen sichtbar;
c) 5 Minuten bromiert. Viele Partikel nehmen kristallähnliche Formen an.

Weiter scheint es wichtig, darauf hinzuweisen, daß der Übergang zwischen den sekundären Kolloidteilchen und dem Hydrogel (17) natürlich fließend ist. Mehrere aneinanderhängende sekundäre Teilchen können sehr wohl unregelmäßige Formen annehmen und als normales Flokkulat identifiziert werden.

Bei der Bildung des Hydrogels selbst allerdings verschwinden die Grenzlinien der Sekundärteilchen und damit diese selbst in vielen Fällen ganz. Die Struktur des Koagulums ist bestimmt durch die primären Teilchen.

Abb. 7 zeigt das Bild einer Koagulumflocke aus Manihot Dichotoma. Die Struktur des sekundären Linearkolloids ist praktisch verschwunden. Der Neuordnungsprozeß kann übrigens visuell im Phasenkontrast- oder Dunkelfeldbild mit Phasenkontrastobjektiv sehr gut beobachtet werden. Da es sich um relativ rasche Bewegungsvorgänge handelt, sind zur Zeit noch

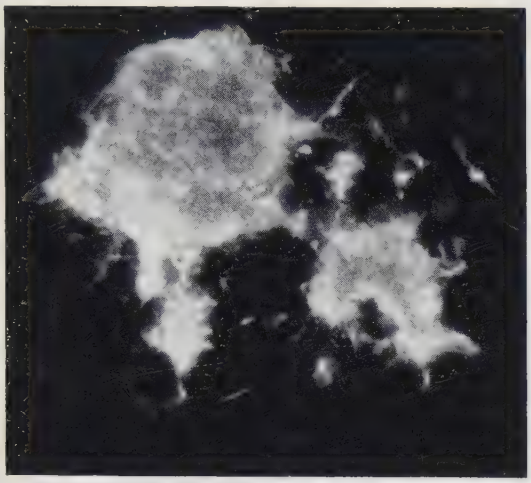


Abb. 7. Geflocke in Latex von Manihot dichotoma, leicht bromiert, 1050 ×.
Die Form der Sekundärteilchen verschwindet bei der Gebildung.

keine Photos oder Filmaufnahmen von diesem Gelbildungsprozeß vorzulegen. Dies soll in einer späteren Mitteilung geschehen.

Zum Schluß mag noch auf eine weitere prinzipielle Möglichkeit hingewiesen werden: Die hier als primär angesehenen sphärischen Teilchen können natürlich sekundär sein und sich aus primären Linearkolloiden (vielleicht linearen Molekülkolloiden (13)) etwa wie ein Sphärolith aufbauen. In diesem Fall sind die hier als sekundär bezeichneten sphärischen und linearen Teilchen also tertiäre Gebilde. Diese Möglichkeit, die theoretisch sehr interessant wäre, läßt sich zunächst leider experimentell weder beweisen noch ausschließen. An anderer Stelle soll darüber eingehender diskutiert werden.

Zusammenfassung

Am Leitz-Ortholux mit Phasenkontrastoptik werden in Polyvinyl-Azetat Latex und die Kautschuk-Milchsäfte der folgenden Pflanzen bei Vergrößerungen zwischen 1000× und 2000× untersucht: Ficus Elastica, Ficus Nekbudu, Hevea Brasiliensis, Manihot Dichotoma und Castilloa Nicoyensis.

Die Kolloidteilchen mit Durchmessern über ca. 400 mμ erweisen sich durchweg als sekundäre Kolloidteilchen, d. h. als regelmäßige Konglomerate kleinerer Teilchen. Unter starker Lichtbestrahlung verfließen die Sekundärteilchen rasch. Es gelingt durch vorsichtiges Bromieren diese Strukturen über einige Zeit zu fixieren, sehr starkes Bromieren, jedoch verändert die sphärischen Teilchen zu kristalloiden Formen. Aus primären Sphärokolloiden können auch sekundäre Linearkolloide entstehen, die jedoch beiAgglomeration wieder verschwinden.

Literatur

1) Übersicht siehe: E. A. Hauser, Kautschuk **4**, 3 (1928).

2) Frey-Wyssling, A., Arch. Rubbercultuur **13**, 371 (1929).

3) Unter anderen: J. H. E. Hessels, Proofschrift Delft (Meinema 1943).

4) Gute Übersicht: D. J. Hino a. Y. B. John, J. R. R. **19**, 107 (1950).

5) Ardenne M. V., und D. Beischer, Kautschuk **16**, 55 (1940).

6) Brown, W., J. Appl. Physics **18**, 273 (1947).

7) Schmidt, E. und R. H. Kelsey, Ind. Eng. Chem. **43**, 406 (1951).

8) van den Tempel, M., Transactions I. R. I. **28**, 303 (1952).

9) Lucas, F. F., Ind. Eng. Chem. **30**, 146 (1938) und **34**, 1371 (1942).

10) Meyer, K. H. und C. Ferri, Rubber Chem. Techn. **9**, 570 (1937).

11) Bennett, A. H., H. Osterberg, H. Jupnik und O. W. Richards, Phase Microscopy (New York 1951).

12) Gottschewski, G. H. M., Zs. F. wiss. Mikroskopie **61**, 185 (1953).

13) Staudinger, H., Makromol. Chem. **9**, 221 (1953).

14) Bradford, E. B., J. Appl. Physics **23**, 609 (1952).

15) Homans, L. N. S. und G. E. v. Gils, Proc. Second Rubber Techn. Conf. **1948**, 292.

16) van Essen, W. J., erscheint demnächst im Arch. Rubbercultuur.

17) Schoon, Th. G. F., Arch. Rubbercultuur extra Nr. **2**, 1 (1953).

Aus der Textilforschungsanstalt Krefeld e. V.

Zur fraktionierten Fällung von Polyamiden*)

2. Mitteilung über die Moleküllängenverteilung von hochpolymeren Faserstoffen (1)

Von J. Juilfs

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Januar 1955)

Die natürlichen und künstlichen Fasern bestehen ganz allgemein aus längeren und kürzeren Molekülketten. Diese fadenförmigen Moleküle sind durch Aneinanderreihung von jeweils denselben Grundmolekülen gebildet, die eben für die betreffende Faserart charakteristisch sind. Die Längen der Molekülketten weisen dabei eine bestimmte Häufigkeitsverteilung auf, und man kann das Vorkommen der verschiedenen Längen in Abhängigkeit von der jeweiligen Länge durch eine Häufigkeitsverteilungsfunktion charakterisieren. Der Parameter ist dabei die Anzahl der Grundbausteine in der Molekülkette, also der Polymerisationsgrad; oft wird statt dessen auch die Anzahl der die Kette bildenden C-Glieder oder das Molekulargewicht als Kenngröße verwendet.

Die experimentellen Bestimmungen, bei denen z. B. — wie bei der fraktionierten Fällung — die jeweils längeren Moleküle von der Gesamtmenge sukzessive abgeschieden werden, ergeben zunächst (2) eine integrale Verteilungskurve (Abb. 1). Bei dieser ist über jedem Polymerisationsgrad derjenige Massenanteil der Ausgangssubstanz aufgetragen, der alle Moleküle bis zu höchstens diesem Polymerisationsgrad enthält. Aus der integralen Verteilungskurve erhält man durch Differentiation die Massenverteilungskurve, also die Verteilung der Massenanteile auf die einzelnen Polymerisationsgrade. Dividiert man noch die Ordinaten der Massenverteilungskurve durch den jeweiligen Polymerisationsgrad, so erhält man im geeigneten Maßsystem die Häufigkeitsverteilung.

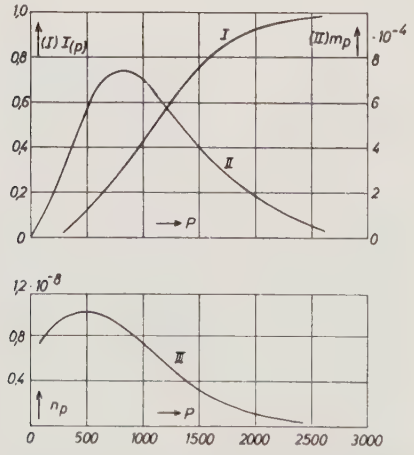


Abb. 1. Integrale (I), Massen- (II) und Häufigkeitsverteilungsfunktion (III) der gleichen Substanz (Beispiel: Polystyrol nach Schulz)

Die Eigenschaften von Fasern hängen nun nicht nur von der mittleren Kettenlänge der die Faser bildenden Moleküle, sondern vor allem auch von der Art ihrer Polymolekularität, also von ihrer Verteilungsfunktion ab; denn das Gefüge der Fasersubstanz ist in Abhängigkeit von der Moleküllänge recht unterschiedlich. Beispielsweise zeigt eine Perlonfraktion mit vornehmlich kurzkettigeren Molekülen ein wesentlich pulverförmiges Aussehen, eine solche mit vornehmlich langkettigeren Molekülen eine pergamentartige Struktur (Abb. 2), und man kann sich unschwer vor-

Abb. 2. Perlonfraktionen: rechte Fraktion mit vornehmlich langkettigen Molekülen (pergamentartige Struktur), linke Fraktion mit vornehmlich kurzkettigen Molekülen (pulvrig-körnige Struktur)

*) Vorgetragen auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren im Verband der Deutschen Physikalischen Gesellschaften auf der Deutschen Physiker-Tagung in Hamburg, Sept. 1954.

stellen, daß eine breitere Moleküllängenverteilung ganz andere Eigenschaften der Faser als eine engere Verteilung zur Folge haben wird. Es ist daher von erheblichem praktischen Interesse, Methoden auszuarbeiten, die es gestatten, eindeutig eine Bestimmung der Verteilungsfunktion auch in den Betriebslaboratorien vorzunehmen. Hier soll nun ein Abriß über eine Bestimmung und Auswertung der Verteilungsfunktion gegeben werden, wie sie von uns speziell für Perlon und Nylon durch fraktionierte Fällung vorgenommen wird. Die gleichen bzw. ähnlichen Methoden wurden auch auf andere Faserstoffe bereits angewandt. — Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion sind sehr verschiedene Methoden beschrieben worden. Die für Betriebslaboratorien bequemste und vielleicht auch übersichtlichste Methode ist diejenige der fraktionierten Fällung, von der allein hier die Rede sein soll. —

Die fraktionierte Fällung

Eine fraktionierte Fällung wird dadurch möglich, daß die Löslichkeit der Molekülketten aus gleichen Grundbausteinen mit wachsender Kettenlänge abnimmt, d. h. also, daß höher polymere Anteile unter sonst gleichen Bedingungen leichter ausgefällt werden als die niederpolymeren.

Praktisch geht man bei der fraktionierten Fällung so vor, daß man die zu untersuchende Substanz in einem Lösungsmittel löst und dann der Lösung sukzessive in feiner Abstufung Fällungsmittel zusetzt. Zunächst gibt man so viel Fällungsmittel zu, bis eine leichte Trübung einsetzt. Der dadurch ausfallende Anteil geht in die nun entstehende zweite flüssige Phase, die Gelphase, die dann mit der auf diese Weise ausgefallenen ersten Fraktion von der eigentlichen Lösung, der Solphase, abgetrennt wird. Nun wird wiederum Fällungsmittel zugesetzt, bis ein weiterer Anteil ausfällt usw. — Auf diese Art und Weise kann man der Reihe nach die gelöste Substanz in Fraktionen zerlegen, die ihrerseits im Mittel abnehmende Polymerisationsgrade aufweisen.

Übereinstimmend zeigten die bisher an Perlon und Nylon im Lösungsmittel m-Kresol und Fällungsmittel Cyclohexan durchgeführten Fraktionierungen Verteilungskurven, die unter gleichen Versuchsbedingungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen stets reproduzierbar waren. Andererseits wurden bei Veränderung der Versuchsbedingungen auch Veränderungen der Verteilungskurven gefunden, und es stand zu untersuchen, wie die Abhängigkeit der Form der Verteilungskurve von den Versuchsbedingungen ist.

Im nachfolgenden sollen einige wesentliche Effekte angesprochen und an Beispielen Gesichtspunkte aufgezeigt werden, unter denen eine theoretische Erklärung und Beschreibung der gefundenen Effekte möglich ist. Die ausführliche theoretische Darstellung und Besprechung der bisher vorliegenden Arbeiten zu diesem Thema soll später gegeben werden.

Um die von uns angewandte Methode der fraktionierten Fällung kritisch überprüfen zu können, wurden für jede untersuchte Substanz eine größere Anzahl von Fraktionierungen vorgenommen. Dabei wurde unter anderem auch die Anzahl der Fraktionen je Fraktionierung und damit natürlich auch deren Größe variiert.

Die erste (obere) Fraktion

Als besonders auffälliges Merkmal zeigte sich eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der ersten Fraktion von ihrer Größe, die stärker war, als der Verteilungskurve entsprechen würde (Abb. 3).

Selbstverständlich war zu erwarten, daß bei einer größeren ersten Fraktion der Mittelwert des Polymerisationsgrades dieser Fraktion niedriger war als bei einer kleineren ersten Fraktion; denn es fielen, je größer die erste Fraktion wurde, um so mehr kurzkettigere, also niederpolymere Anteile mit aus. Bei vorliegender Verteilungskurve konnte man sich also ausrechnen, wie stark diese Abhängigkeit sein müßte. Die Versuche zeigten aber, daß die Abhängigkeit weit stärker war, als der Verteilungskurve entsprochen hätte.

Die Tatsache, daß die erste Fraktion mit zunehmender Größe einen Polymerisati-

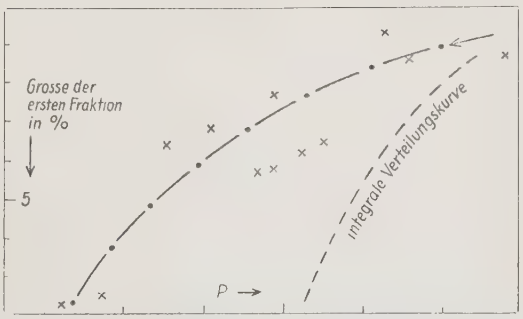


Abb. 3. Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades für die erste (obere) Fraktion von der Größe

onsgrad aufwies, der kleiner wurde, als der Verteilungskurve entsprach, hatte zur Folge, daß als Ausgleich bei den späteren Fraktionen höhere Polymerisationsgrade gefunden wurden, als in diesen Bereichen als Durchschnitt aus der Verteilungskurve hätten gefunden werden müssen. Die Verteilungskurven wiesen also im ganzen einen anderen Verlauf auf (Abb. 4).

Es kann durchaus sein, daß die Verschiedenheit der Verteilungskurven auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden kann. Zunächst aber wollen wir uns überlegen, ob nicht etwa schon die charakteristischen Größen einer Fraktionierung, die Schulz (3) herausgestellt hat, ausreichen würden, diese Effekte zu beschreiben.

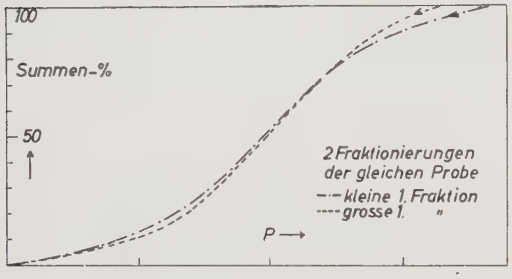


Abb. 4. Integrale Verteilungskurven bei kleiner und großer erster (oberer) Fraktion

Unter Zugrundelegung der Brönstedschen Annahme (4), daß die Energiedifferenz der gelösten Substanz in zwei sich ausbildenden, nicht mischbaren flüssigen Phasen dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad des gelösten Stoffes proportional ist, gelang Schulz die Aufstellung einer Beziehung für die Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade zwischen den beiden flüssigen Phasen.

Diese Beziehung stellt das Massenverhältnis der Anteile in den beiden Phasen proportional dem Volumenverhältnis der Phasen und in exponentieller Abhängigkeit dar, wobei der Polymerisationsgrad und die Energiedifferenz je Grundmolekül (Übergangsenergie) im Zähler, die Temperatur im Nenner des Exponenten stehen. Auf die besonderen Versuchskonstanten soll hier nicht eingegangen werden. Der Einfluß der verschiedenen Parameter wird deutlich in zwei Darstellungen, die die Abhängigkeit 1. von der Energiedifferenz, also im wesentlichen der Konzentration des Fällungsmittels, und 2. von dem Volumenverhältnis der sich ausbildenden Phasen zeigen.

Aus den Darstellungen, in welchen die Massenanteile in den beiden flüssigen Phasen durch die Ordinatenverhältnisse wiedergegeben sind, ersieht man, daß ein Anwachsen des Volumenverhältnisses beider Phasen im wesentlichen eine Verschiebung der Trennungslinien zu größeren Polymerisationsgraden hin bewirkt (Abb. 5), während eine Vergrößerung der Energiedifferenz je Grundmolekül vor allem eine Aufrichtung der Trennungskurve zur Folge hat (Abb. 6). Eine senkrechte Trennungskurve würde eine ideale Trennung bedeuten.

Die Darstellungen zeigen den allgemeinen Verlauf der Trennungskurven, aus denen man bei bekannter Verteilungskurve der

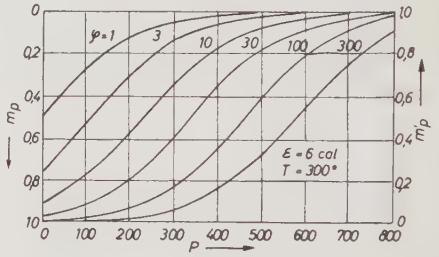


Abb. 5. Trennungskurven bei verschiedenen Volumenverhältnissen (φ) der beiden Phasen für vorgegebene Übergangsenergie (ε) und Temperatur (T) nach G. V. Schulz. m_P und m'_P sind die Massenanteile in den beiden Phasen

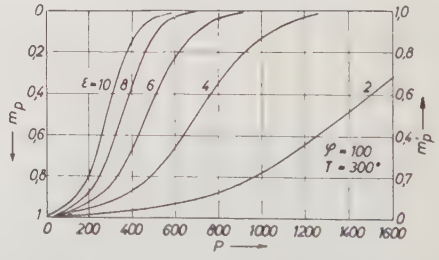


Abb. 6. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für die Übergangsenergie (ε) für vorgegebenes Volumenverhältnis (φ) und vorgegebene Temperatur (T) nach G. V. Schulz. m_P und m'_P sind die Massenanteile in den beiden Phasen

Ausgangssubstanz prinzipiell die Verteilungskurven der Fraktionen bestimmen, andererseits aus der Verteilung der Fraktionen die Kenngrößen der Fraktionierung errechnen kann.

Aus den Schulzschen Darstellungen kann man nun unter Zugrundelegung einer symmetrischen Gaußschen Massenverteilung der Ausgangssubstanz durch eine Trennkurve, von der infolge ihrer Breite nur der untere Ast trennwirksam wird, erste Fraktionen konstruieren, die in der

Tat einen mittleren Polymerisationsgrad aufweisen, der mit ansteigender Fraktionengröße mehr abnimmt, als der Verteilungskurve entsprechen würde (Abb. 7).

Da die Fraktionengröße sehr empfindlich von der Menge des zugesetzten Fällungsmittels abhängt, also schon kleinste prozentuale Mehrgaben wesentliche größere Fraktionen ergeben, so bedeutet dies, daß die Energiedifferenz fast konstant bleibt, während das Volumenverhältnis mit der Größe der Fraktion sehr stark abnimmt, da die Gelphase bei unseren Versuchsbedingungen etwa prozentual der Größe der Fraktion an Volumen zunimmt. Das aber bedeutet im wesentlichen eine Verschiebung der Trennungskurve, die eben zu dem dargestellten Effekt führt. Das experimentelle Ergebnis an Perlon entspricht — wie wir sahen — diesem Befund.

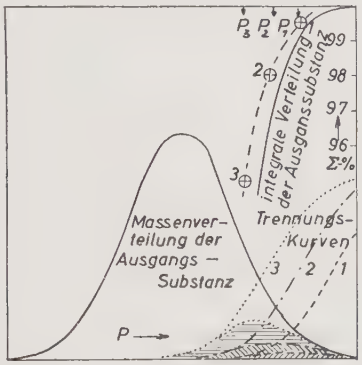


Abb. 7. Mittlere Polymerisationsgrade (P) — in der Zeichnung durch (+) dargestellt — der ersten Fraktion für verschiedene Trennungskurven bei Gaussscher Massenverteilungsfunktion der Ausgangssubstanz

An dieser Stelle sei vermerkt, daß der zuweilen beobachtete „Umkehreffekt", d. h. der Befund, daß eine folgende Fraktion einen höheren mittleren Polymerisationsgrad als die vorhergehende Fraktion aufweist, theoretisch plausibel gemacht werden kann. Wenn nur wenig Fällungsmittel nach Abnahme der ersten Fraktion zugegeben wird, so wird die Übergangsenergie kaum verändert, und wenn dann beispielsweise nur eine kleine Fraktion ausfällt, so verschiebt sich ebenfalls nur wieder die Trennkurve entsprechend der Vergrößerung des Volumenverhältnisses. An dem gewählten Beispiel wird bei kleiner zweiter Fraktion der mittlere Polymerisationsgrad dieser Fraktion größer als derjenige der vorher ausgefällten ersten Fraktion (Abb. 8). Dieser Effekt kann bei schlechteren Trennungsverhältnissen sehr störend werden. Auch Schulz (5) wies bereits darauf hin,

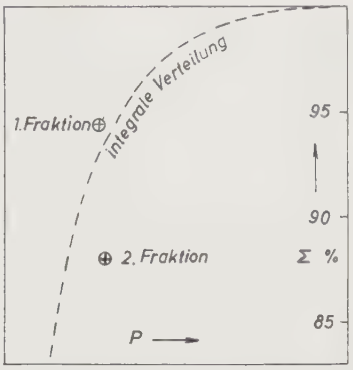


Abb. 8. Der „Umkehreffekt": die zweite Fraktion besitzt einen größeren mittleren Polymerisationsgrad als die erste Fraktion

daß bei zu hoher Ausgangskonzentration und dadurch bedingter unzureichender Trennschärfe solche Umkehreffekte möglich sind.

Der Umkehreffekt veranschaulicht besonders deutlich die Notwendigkeit, bei einer genauen Auswertung der experimentellen Werte zur Verteilungsfunktion die gegenseitige Beeinflussung vor allem der Verteilung der einzelnen Fraktionen zu berücksichtigen (6). Bei nahezu gleich großen Fraktionen einer Fraktionierung ergeben sich gewisse Vereinfachungen in der Auswertung, auf die hier nur hingewiesen sei.

Ferner ergibt sich ohne weiteres, daß die Werte für die Polymerisationsgrade der ersten Fraktionen um so niedriger liegen, je schlechter die Trennung ist (Abb. 9) und je mehr die Ausgangsverteilung von einer normalen Verteilung abweicht.

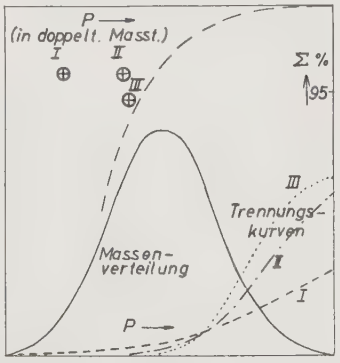


Abb. 9. Mittlere Polymerisationsgrade (P) — in der Zeichnung durch (+) dargestellt — der ersten Fraktion für verschieden scharfe Trennungen bei Gaussscher Massenverteilungsfunktion der Ausgangssubstanz

Die Verteilungsfunktion der Fraktionen

Sind die Verhältnisse bei einer Fraktionierung derart, daß die einzelnen Fraktionen selbst eine sehr breite Verteilung

aufweisen, so werden sich die mittleren Polymerisationsgrade der ersten Fraktion weniger stark voneinander unterscheiden, und die integrale Verteilungskurve wird im oberen Teil sehr steil verlaufen.

Je schlechter der Trennungseffekt in den ersten Fraktionen ist, desto mehr wird die Verteilungskurve der einzelnen Fraktionen von einer symmetrischen Verteilung abweichen. Die integralen Verteilungskurven der einzelnen Fraktionen werden also für die ersten Fraktionen steiler und erst für die letzten Fraktionen, also jene mit kleinerem Polymerisationsgrad, S-förmige Gestalt annehmen (Abb. 10).

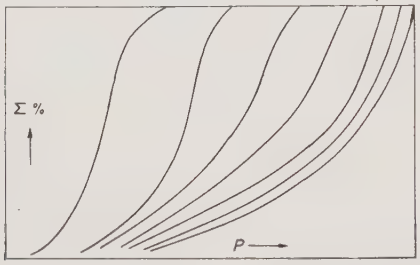


Abb. 10. Verteilungskurven der einzelnen Fraktionen einer Fraktionierung

Aus der Art einer nach den üblichen Vorschriften aus den experimentellen Werten errechneten integralen Verteilungskurve allein kann man also nicht immer ohne weiteres schließen, ob diese Verteilungskurve der wirklichen Verteilung entspricht oder nicht. Erst eine Unterfraktionierung der einzelnen Fraktionen gibt im allgemeinen Aufschluß darüber, ob die zunächst erhaltene Verteilungskurve noch korrigiert werden muß.

Ein besonders deutliches Beispiel bietet die Fraktionierung von Nylon durch Taylor (7), der die Ausgangssubstanz zunächst in zwei Fraktionen zerlegte, diese beiden Fraktionen dann wieder in 14 Unterfraktionen weiter zerlegte und durch weitere Fraktionierung schließlich 44 Teilfraktionen erhielt. Trägt man die integralen Verteilungskurven aus den 2, 14 bzw. 44 Fraktionen auf (Abb. 11), so sieht man, daß mit zunehmender Fraktionenzahl die Kurven immer flacher werden, mithin die integrale Verteilungskurve, die z. B. aus den 14 Fraktionen erhalten wurde, keinesfalls den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht.

Wir haben eine ganze Reihe von ähnlichen Untersuchungen vorgenommen und sind zu gleichen Ergebnissen gekommen.

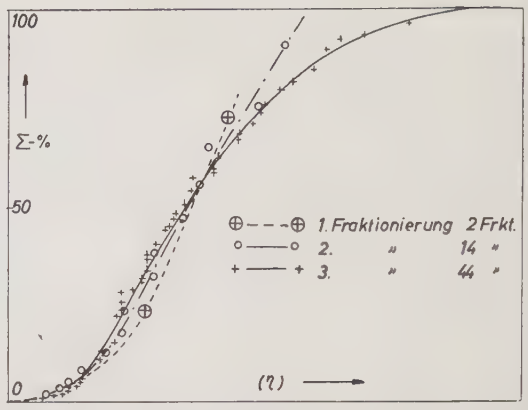


Abb. 11. Einfluß der Unterfraktionierung der Fraktionen für Nylon nach Messungen von Taylor. (Statt P wurde als Parameter hier die spezifische Viskosität aufgetragen)

Beispielsweise ergibt bereits die Berücksichtigung der Unterfraktionierung allein der ersten Fraktion eine völlig veränderte integrale Verteilungskurve (Abb. 12).

Die Bestimmung der integralen Verteilungskurve durch Interpolation aus den Meßpunkten ist also nur dann einwandfrei, wenn sichergestellt ist, daß die auch von Schulz (8) stets formulierte Voraussetzung der symmetrischen Massenverteilung für die Fraktionen wirklich erfüllt ist. Bei der fraktionierten Fällung von Polyamiden konnte das bei unseren Versuchen nicht ohne sehr unbequeme Versuchsbedingungen erreicht werden.

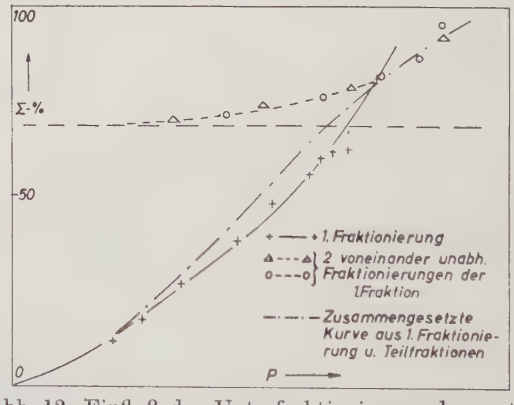


Abb. 12. Einfluß der Unterfraktionierung der ersten Fraktion auf die Form der integralen Verteilungskurve

Die integrale Verteilungskurve

Erhält man in der ersten Fraktion bzw. in den ersten Fraktionen gegenüber der Verteilungsfunktion zu kleine Polymerisationsgrade, so wird das ganz allgemein daran liegen, daß mit den Molekülen höherer Polymerisationsgrade ein größerer An-

teil von Molekülen mit kleineren Polymerisationsgraden ausfällt. Das kann einmal dadurch geschehen, daß der Trennungseffekt sehr schlecht ist, wie wir bereits an einem Beispiel zeigten. Andererseits aber können die langkettigen Moleküle bei der Ausfällung, insbesondere bei höheren Lösekonzentrationen, kurzkettige Moleküle mitreißen.

Wenn in der ersten Fraktion bzw. in den ersten Fraktionen wirklich ein Mitreißen kurzkettiger Anteile auftritt, so könnte vermutet werden, daß durch eine höhere Lösetemperatur bewirkt würde, daß die kurzkettigen Anteile nicht mehr in dem hohen Maße wie bei den niedrigeren Lösetemperaturen mit den langkettigeren Molekülen ausfallen. Mithin müßte ein Ausfällen von Anteilen mit geringerem Polymerisationsgrad in den ersten Fraktionen temperaturabhängig sein.

Die Fraktionierungen bestätigen die Temperaturabhängigkeit im erwarteten Sinne; insbesondere wiesen also die ersten Fraktionen der bei 70° C gelösten Proben einen höheren mittleren Polymerisationsgrad als die ersten Fraktionen der bei 40° C gelösten Proben auf.

Da die integrale Verteilungskurve, die für höhere Lösetemperaturen bei kleiner erster Fraktion erhalten wurde, praktisch etwa zu dem gleichen obersten Polymerisationsgrad führt, der erhalten wurde, wenn wir in der Abhängigkeitsskala der Polymerisationsgrade von der Größe der ersten Fraktion auf die Größe 0 dieser Fraktion extrapolieren, kann vermutet werden, daß diese Verteilungskurve der wirklichen Verteilungskurve zumindest nahe kommt.

Nun haben wir Fraktionierungen mit verschiedenen Trennschärfen durchgeführt, die wir durch Variation der Lösetemperatur, der Fällbadtemperatur, der verschiedenen Konzentrationen usw. erreichten, und haben die zugehörigen integralen Verteilungskurven bestimmt.

In allen Fällen ist die gleiche Substanzmenge gefällt worden, bzw. kann auf die gleiche Substanzmenge (also 100 %) bezogen werden. Mathematisch wird die Menge der ausgefällten Substanz wiedergegeben durch die Fläche, die aufgespannt wird durch die Ordinate, die integrale Verteilungskurve und die Parallele zur Abszisse durch den Ordinatenabschnitt bei dem Werte 100 %. Es müßten also die von je zwei Verteilungskurven aufgespannten Flächen einander gleich sein. Das ist nun aber, wie die schematische Zeichnung als Beispiel für zwei bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Verteilungskurven zeigt, nicht der Fall (Abb. 13).

Die zwischen den beiden Kurven liegenden Flächenabschnitte (A und B) müßten einander gleich sein. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die Flächen bei den höheren Polymerisationsgraden jedoch stets kleiner sind als für die niederen. Diese Differenz läßt sich quantitativ nur dann beseitigen, wenn man annimmt, daß die höheren Polymerisationsgrade zu klein bestimmt wurden.

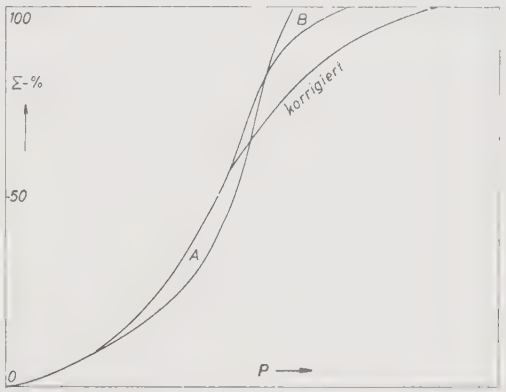


Abb. 13. Schema von zwei für verschiedene Lösetemperaturen aufgenommenen integralen Verteilungskurven und die korrigierte Verteilung

Ohne hier schon auf die theoretischen Grundlagen einzugehen, die später ausführlich dargestellt werden sollen, setzen wir den gemessenen Polymerisationsgrad gleich einer Potenz des wirklichen Polymerisationsgrades, wobei der Exponent bei höheren Polymerisationsgraden offenbar mehr und mehr kleiner als 1 wird.

Zur Bestimmung des Korrekturexponenten geht man dann so vor, daß die beiden Flächenabschnitte, die durch die beiden unterschiedlichen Verteilungskurven abgeschnitten werden, auf gleichen Flächeninhalt korrigiert werden. Diese Korrektur geschieht in erster Näherung so, daß ein logarithmischer Gang des Exponenten in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad angesetzt wird. Eine solche Korrektur konnte bei unseren Messungen ohne Schwierigkeit durchgeführt werden und führte zu reproduzierbaren Verteilungskurven.

Im allgemeinen wird man natürlich bestrebt sein, die experimentellen Fraktionierbedingungen von vornherein so zu schaffen, daß die angegebenen Korrekturen

nicht erst erforderlich werden. Wo dies aber — wie im vorliegenden Falle — nur schwer möglich ist, wird man sich der Korrekturmethode bedienen müssen. Der Vorteil unserer Auswertung bestand darin, daß wir auf diese Weise unter den gegebenen Versuchsbedingungen aus reproduzierbaren Messungen Massenverteilungskurven allein durch viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmungen ohne Benützung theoretischer Zusammenhänge feststellen lassen konnten.

Die Fraktionierung „von unten her"

Aus den bisher durchgeführten Messungen und Berechnungen konnte vermutet werden, daß in den ersten Fraktionen die langkettigen Moleküle bei der Ausfällung mehr kurzkettigere Moleküle mitreißen, als nach der Phasengleichgewichtsverteilung zu erwarten wäre. Es lag daher nahe, zu versuchen, einmal durch eine große erste Fraktion zunächst den Hauptteil der Ausgangssubstanz auszufällen, so daß in der Solphase nur noch der kurzkettigste Anteil entsprechend einer einzigen Fraktion gelöst bleibt. Nach Trennung der Solphase von der Gelphase wird diese kurzkettige Fraktion ausgefällt und vermessen. Der in der Gelphase befindliche Hauptteil der Substanz wird nun wieder aufgelöst. Dann wird wieder so viel Fällungsmittel zugegeben, daß der überwiegende Teil dieses Restes ausgefällt wird und nur eine zweite Fraktion in Lösung bleibt. Durch sukzessive Anwendung dieses Verfahrens erhält man der Reihe nach Fraktionen mit zunehmenden mittleren Polymerisationsgraden, also gleichsam eine Fraktionierung „von unten her".

Um eine größere Substanzmenge auszufällen, benötigt man eine größere Fällungsmittelzugabe. Diese aber bedingt eine größere Energiedifferenz und somit — wie wir sahen — eine steilere Trennungskurve. Die Trennung bei einer Fraktionierung „von unten her" sollte damit also von vornherein schärfer sein als bei den obersten Fraktionen der Fraktionierung von oben her.

Schließlich würde ein Mitreißeffekt nun weit geringer — wenn überhaupt — ins Gewicht fallen; denn infolge der höheren Fällungsmittelkonzentration verlangt die Phasengleichgewichtsbeziehung ohnedies das Ausfallen auch kurzkettiger Anteile mit Ausnahme der jeweils kürzesten Moleküle, die in Lösung bleiben. Ein Mitreißen von kurzkettigen Molekülen, die theoretisch in Lösung bleiben sollten, würde für die untersten Fraktionen bedeuten, daß die mittleren Polymerisationsgrade entsprechend der Verteilungskurve zu hoch gefunden würden. Dieser Effekt konnte selbst bei extremen Versuchsbedingungen höchstens angedeutet, sicher aber nur innerhalb der Fehlergrenzen vermutet werden.

Die mit Hilfe der Fraktionierung „von unten her" erhaltenen Meßpunkte für die höchsten Polymerisationsgrade werden insbesondere bei kleineren oberen Fraktionen infolge einheitlicherer Substanz der wirklichen Verteilungskurve entsprechen. Die Übereinstimmung der integralen Verteilungskurve für die Fraktionierung von unten her mit derjenigen, die nach dem oben beschriebenen Auswerteverfahren erhalten wurde, war in den untersuchten Fällen sehr gut (Abb. 14). Die beschriebene Auswertmethode konnte also durch die Fraktionierung „von unten her" experimentell bestätigt werden.

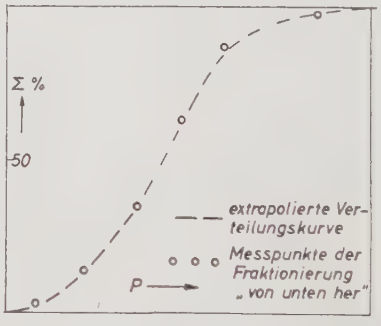


Abb. 14. Vergleich der errechneten Verteilungskurve mit den experimentellen Werten aus der Fraktionierung „von unten her"

Dem Direktor der Textilforschungsanstalt Krefeld e. V., Herrn Professor Dr. Weltzien bin ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit und wertvolle Diskussionen sehr dankbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Literatur

1) 1. Mitteilung: W. Weltzien und J. Juilfs, in Vorbereitung.
2) siehe hierzu vor allem H. A. Stuart und G. V. Schulz in H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren II (Berlin — Göttingen — Heidelberg 1953), S. 355 ff. und S. 726 ff. Dort auch weitere Literatur.
3) Schulz, G. V., Z. phys. Chem. B **46**, 137 (1940).
4) Brönsted, J. N., Z. phys. Chem., Bodenstein-Festband A **1931**, 257.
5) Schulz G. V., loc. cit.
6) vgl. z. B. G. Beall, J. Polym. Sci. **4**, 483 (1949).
7) Taylor, G. B., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 638 [(1947).
8) Schulz, G. V., loc. cit.

From the Department of Chemistry, Agra College, Agra (India)

Contribution to Kinetics of Slow Coagulation of Lyophobic Sols by Viskometric Method

Part I — Arsenious Sulphide Sol

By Amal K. Bhattacharya and Abani K. Bhattacharya

With 7 Figures

(Eingegangen am 28. Dezember 1954)

It is well known that slow coagulation proceeds in a manner which is much more complicated than rapid coagulation and therefore much remains to be done to develop the mechanism of the process theoretically. It is generally accepted that slow coagulation takes place between the first and the second critical potentials in a range of the concentration of the coagulator in which the micellae are not completely discharged. It has been unmistakably observed that under ordinary conditions of experiment the rate of slow coagulation has an autocatalytic character with most coagulators and the coagulation-time curve is therefore S-shaped. One of the methods was to study the increase of viscosity of the coagulating sol on the assumption that it went parallel to the degree of coagulation, although a simple proportionality between increase in viscosity and content of coagulating particles cannot be warranted.

Woudstra (1) observed that viscosity increases linearly with the contents of the dispersed phase and it was also confirmed by Bancelin (2) by his measurements in mastic and gamboge emulsions. But in the slow coagulation process viscosity is found to increase with time in most cases till it reached a maximum value. Freundlich and Ishizaka (3), Gann (4), and Fernau and Pauli (5) studied the kinetics of coagulation of $Al(OH)_3$ and $Ce(OH)_3$ sols by measuring the changes in the viscosity with time in presence of electrolytes. Joshi (6) studied the effect of electrolytes on the viscosity of As_2S_3, Sb_2S_3 and $Fe(OH)_3$ sols and observed that in the slow coagulation region the viscosity-time curves became discontinuous and diminution in viscosity usually takes place immediately after coagulation. Freundlich expressed the kinetics of the autocatalytic nature of slow coagulation by the equation,

$$k = \frac{1}{t\,(1 + b)} \log \frac{1 + b\,x}{1 - x},$$

where x is the relative increase in coagulation at time 't' measured in terms of the relative increase in the time of efflux, b is a constant and k is the coagulation velocity constant.

We communicate our results of our studies on the kinetics of slow coagulation of As_2S_3 sol in presence of lithium-, sodium- and potassium-chlorides by employing the above equation. The points of inflexion in the viscosity-time curves obtained by adding different concentrations of electrolytes denote the same kinetic state in the process of coagulation and hence these points may be considered to be governed by the same state of the size, shape and charge of the aggregated particles. In other words, the times corresponding to the points of inflexion may be reasonably assumed to be such as to give the same stage of coagulation attained by adding different concentrations of the electrolytes. In our previous communications (7) the relation between the time of coagulation 't' and the concentration 'C' of the electrolyte was expressed be the equation,

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t},$$

where a, m and n are constants; this equation can be reduced to the form

$$\frac{1}{C - a} = \frac{n}{m} t + \frac{1}{m},$$

where $(C - a)^{-1}$ is linear with 't'.

By plotting the values of $(C - a)^{-1}$ against 't' (corresponding to the inflexion pts.) straight lines were obtained which confirms the validity of our new equation, connecting the concentration of the electrolyte 'C' with the time of coagulation.

Experimental

Arsenious sulphide sol was prepared by slowly bubbling H_2S gas in a saturated solution of As_2O_3. The excess of H_2S was removed from the sol by bubbling purified hydrogen gas till the sol was free from the smell of H_2S. The sol was filtered and stored in a conical flask. The concentration of the sol was estimated by precipitating and filtering it through a sintered glass crucible and weighing as As_2O_3 after drying at 105° C in an electric oven. Standard solutions of LiCl, NaCl and KCl were prepared by dissolving 'Analar' samples.

The viscometer was standardised for the uniformity of its capillary by determining the viscosities of conductivity water and also of pure chloroform at 25° ± 0.1 C. The observed and the actual value for the viscosity of chloroform at this temperature were within the limits of experimental error.

In determining the changes in viscosity with time the following method was used in order to avoid much disturbance during the aggregation of particles. After mixing the sol with the electrolyte it was immediately poured in the Ostwald- viscosimeter, previously cleaned, washed and dried, and the time of efflux was immediately taken. The sol was sucked up through the capillary in the narrow limb and allowed to stand above the mark for the desired intervals of time (5, 10, 15 min. onwards) at the end of which the times of efflux were noted in each case. In this way the relative change of viscosity was determined by the ratio, $(T-T_o)/T$, where T_o is the initial time of efflux and T is the time of efflux at the end of the interval t. This ratio was taken according to Freundlich and Gann (loc. cit.) as a measure of the relative increase in coagulation (x) and the velocity of coagulation was then determined by the equation,

$$k = \frac{1}{t\,(1+b)} \log \frac{1+b\,x}{1-x},$$

where the constant b was evaluated from the relation $b = \frac{1}{1-2x}$ derived by equating $d^2x/dt^2 = 0$, at the points of inflexion obtained for different concentrations of the electrolytes. The reciprocal of the different times ($1/t$) corresponding to the points of inflexion were plotted against the respective concentrations (C). The intercept obtained on the concentration axis gives the value of the constant 'a' (critical stability concentration of the electrolyte for the sol) when $1/t = 0$. Knowing the value of 'a' $(C-a)^{-1}$ was plotted against 't' and the curve was found to be linear according to the relation $(C-a)^{-1} = \frac{n}{m}\,t + \frac{1}{m}$ derived from the fundamental relation between C and t given by our new equation $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$. The intercept on the $\frac{1}{C-a}$ axis gives $\frac{1}{m}$ and the tangent of the angle on the 't' axis gives $\frac{n}{m}$, from which m and n can be evaluated.

Discussion

Although studies in coagulation by observing changes in viscosity yet remains in a highly controversial state, the following observations on the kinetics of coagulations by adding different concentrations of electrolytes seem to be interesting enough to

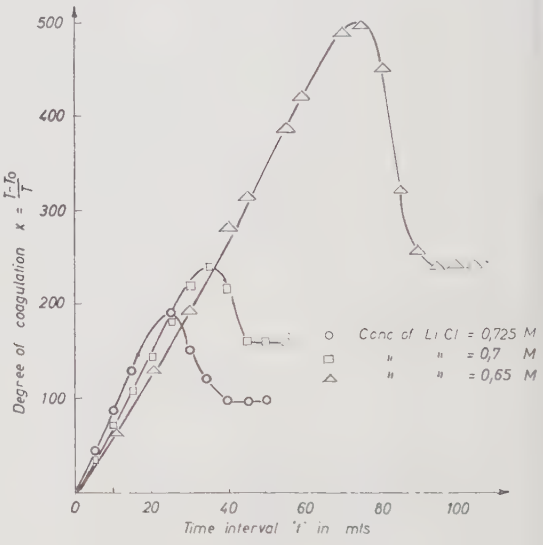


Fig. 1.

Table I (a)

Concentration of the Sol: .00407 M — Temperature: 18° ± .1° C — Figure No. 1

Concentration of LiCl	.0725 M	Concentration of LiCl	.07 M	Concentration of LiCl	.065 M
Value of x_i	.100	Value of x_i	.12	Value of x_i	.26
Value of b	1.25	Value of b	1.316	Value of b	2.08

t in min	x $(T-T_o)/T$	k	t in min	x $(T-T_o)/T$	k	t in min	x $(T-T_o)/T$	k
5	.042	.003627	5	.036	.003100	5	.034	.002902
10	.086	.003701	10	.071	.003057	10	.068	.002861
15	.127	.003648	15	.107	.003063	20	.130	.002670
20	.150	.003229	20	.144	.003084	30	.192	.002582
25	.189	.003254	25	.181	.003100	40	.280	.002776
			30	.218	.003115	60	.419	.002749
						70	.488	.002760

Table I (b) vide Fig. Nos 2 and 3

Concentration 'C'	Time corres. to the inflexion pt. 't'	'$1/t$'	'a'	'$1/C-a$'	'm'	'n'
.0725 M	11 mts	.09091		95.24		
.07 M	15 mts	.06667	.062 M	125.00	.083 M	.079
.065 M	40 mts	.02500		333.3		

Table II (a)

Concentration of the Sol: .0172 M — Temperature: 18° ± .1° C

Concentration of NaCl	.04375 M	Concentration of NaCl	.04125 M	Concentration of NaCl	.03875 M
Value of x_i	.058	Value of x_i	.061	Value of x_i	.065
Value of b	1.131	Value of b	1.139	Value of b	1.15

t in min	x $(T - T_o)/T$	k	t in min	x $(T - T_o)/T$	k	t in min	x $(T - T_o)/T$	k
2	.021	.004529	5	.032	.002768	5	.021	.001813
5	.053	.004598	10	.063	.002730	10	.043	.001861
10	.108	.004674	15	.095	.002737	15	.063	.001821
			20	.121	.002620	20	.087	.001881
						25	.104	.001799
						30	.126	.001819

Table II (b) vide Fig. Nos 4 and 5

Concentration 'C'	Time corres. to the inflexion pt. 't'	'$1/t$'	'a'	'$1/C$-a'	'm'	'n'
.04375 M	5	.2000		109.3		
.04125 M	9	.1111	.0346 M	150.4	.02 M	.028
.03875 M	16	.0625		241.0		

Table III (a)

Concentration of the Sol: .0094 M — Temperature: 18° ± .1° C

Concentration of KCl	.045 M	Concentration of KCl	.0425 M	Concentration of KCl	.04 M
Value of x_i	.04	Value of x_i	.045	Value of x_i	.053
Value of b	1.087	Value of b	1.1	Value of b	1.12

t in min	x $(T - T_o)/T$	k	t in min	x $(T - T_o)/T$	k	t in min	x $(T - T_o)/T$	k
5	.022	.001917	5	.011	.0009428	10	.016	.0006889
10	.043	.001863	10	.022	.0009523	20	.027	.0005849
15	.063	.001824	20	.043	.0009311	30	.043	.0006200
20	.082	.001780	30	.068	.0009795	40	.058	.0006285
			40	.087	.0009428	50	.073	.0006322
						60	.087	.0006290

Table III (b) vide Fig. Nos 6 and 7

Concentration 'C'	Time corres. to the inflexion pt 't'	'$1/t$'	'a'	'$1/C$-a'	'm'	'n'
.045 M	10	.1000		100		
.0425 M	18	.05556	.035 M	133.3	.01667 M	.0083
.04 M	35	.02857		200		

throw some light on the factors which influence the aggregation of the particles resulting in the increase of viscosity with time.

The viscosity-time curves obtained by coagulating As_2S_3 sol with different concentrations of LiCl, NaCl and KCl uniformly show that the coagulation velocity constant, k, calculated by the Freundlich's equation (loc. cit.) increases as the concentration of the electrolyte is increased as should be expected normally.

The peaks corresponding to the maximum viscosity are reached earlier for higher concentrations of the electrolytes than those obtained for lower concentrations which depicts mors or less a normal behaviour of the rate of aggregation with the concentration of the electrolytes added.

It will be seen from the curves that the degree of coagulation measured in terms of the relative time of efflux, $(T - T_o)/T$, is greater for higher concentrations of the electrolyte for the same time intervals up to

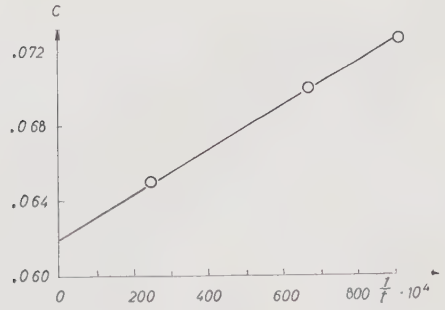


Fig. 2

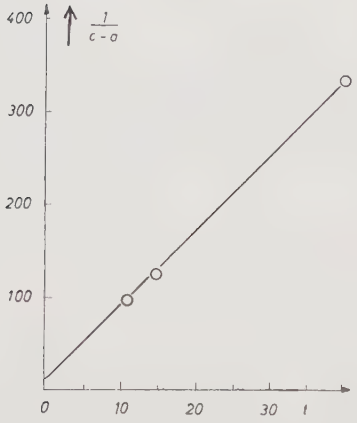


Fig. 3

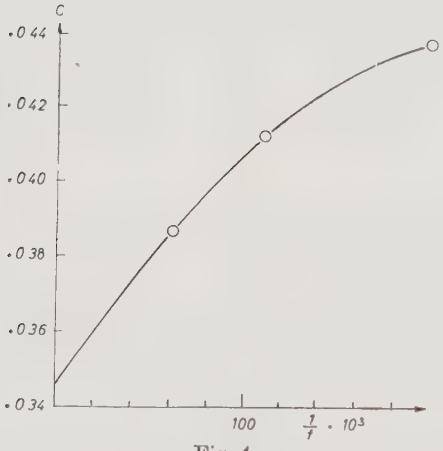


Fig. 4

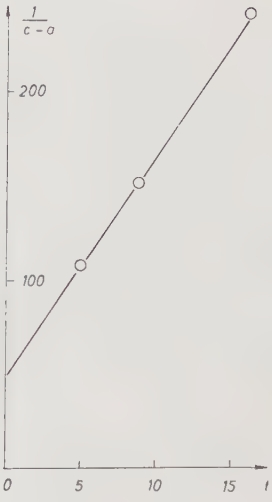


Fig. 5

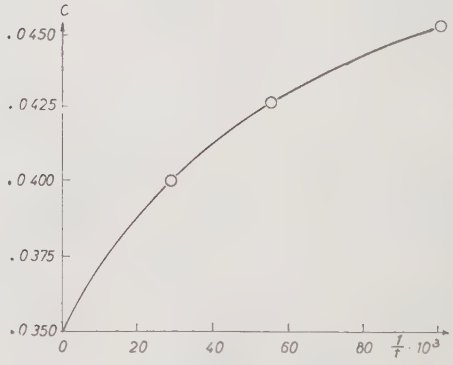


Fig. 6

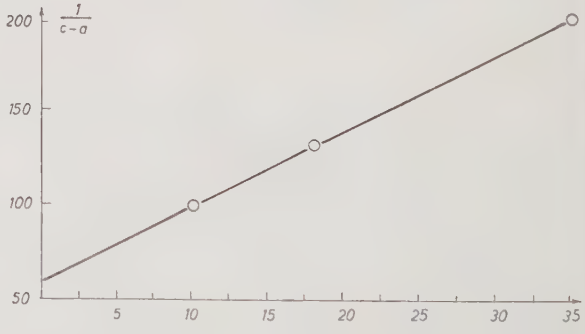


Fig. 7

the highest values of the viscosity reached at different concentrations.

The points of inflexion observed in the viscosity-time curves of As_2S_3 sol suggest the complicated factors influencing the viscosity changes during its coagulation. The points of inflexion with lower concentrations of electrolyte appear at higher values of $(T-T_o)/T$ than those obtained by coagulating the sol with higher concentrations of electrolyte. This is evidently an abnormal behaviour suggesting that viscosity is not merely governed by the aggregation of particles but also depends upon other factors such as hydration, zeta potential, dielectric constant and specific conductivity of the system. Einstein (8) derived theoretically the relation between viscosity of a sol and other influencing factors as represented by the equation:

$$\eta_s = \eta_M \left\{1 + 2.5\,\Phi\left[1 + \frac{1}{\lambda\ \eta_M r^2}\left(\frac{D\,\zeta}{2\ \pi}\right)^2\right]\right\}$$

According to the above equation for the same state of aggregation of the particles which should give 'r' a definite value, it can be deduced that the value of η_s will depend mainly upon λ and ζ assuming the values of the dielectric constant, D, to remain practically constant for the short range electrolyte concentration. It therefore follows that for the same stage of the aggregation of particles the value of η_s will be comparatively higher for lower concentrations of electrolytes, because λ decreases while ζ increases with decreasing concentrations of the added electrolyte. Hence, $(T - T_o)/T$ will vary in correspondence with η_s and this has actually been observed at the points of inflexion in the viscosity-time curves. It can, therefore, be reasonably assumed that these points of inflexion represent the same kinetic stage of coagulation characterised, in all probability, by the same degree of aggregation of particles. It follows further that the time interval at inflexion point should also correspond to the time of the same state of aggregation in the study of coagulation by adding different concentrations of electrolytes. Since the points of inflexion are attained at higher values of η_s for lower concentrations of electrolyte, it necessarily follows that the maxima of viscosity will be inversely related to the concentration of the electrolyte. The mechanism of this behaviour is evidently very complicated. After the maximum of viscosity a fall in η_s is invariably observed and then it becomes constant, which shows that the disintegration of the particles starts after the maximum value of η_s.

In the light of the above evidences in favour of the time intervals corresponding to the points of inflexion for being regarded as the representative value for the time of coagulation at a particular stage, we have found that they satisfied the relation between the concentration of the electrolyte and the times of coagulation as represented by the equation

$$\frac{1}{C-a} = \frac{n}{m}\,t + \frac{1}{m}$$

(vide curves) which is readily derived from our new equation,

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$$

Summary

Kinetics of slow coagulation of As_2S_3 sol was studied by means of the equation,

$$k = \frac{1}{t\,(1-b)} \log \frac{1+bx}{1-x},$$

(Freundlich) by measuring the changes in viscosity during coagulation in presence of Lithium-, Sodium- and Potassium-Chlorides. It was observed that the change in viscosity with time was autocatalytic and the above equation gave satisfactory values of the velocity constants. The points of inflexions in the curves obtained by plotting the degree of coagulation against time were taken to denote the same kinetic stage of slow coagulation ($d^2x/d\,t^2 = 0$) brought about by adding different concentrations of the electrolyte. If the times corresponding to the points of inflexion are plotted against $(C - a)^{-1}$, a straight line is obtained. This serves to verify the new equation,

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t},$$

developed in a previous communcication for the relation between time 't' of coagulation and the concentration 'c' of the electrolyte.

Zusammenfassung:

Die Kinetik der langsamen Koagulation wurde mittels der Gleichung

$$k = \frac{1}{t\,(1+b)} \log \frac{1+bx}{1-x}$$

(Freundlich) durch Messung von Viskositätsänderungen während der Koagulation in Anwesenheit von Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid geprüft. Die zeitliche Viskositätsänderung verläuft autokatalytisch, und obige Gleichung gibt befriedigende Werte für die Geschwindigkeitskonstanten. Die Inflexionspunkte der Kurven, die man durch Auftragen des Koagulationsgrades gegen die Zeit erhält, wurden verwendet, um übereinstimmenden Grad der langsamen Koagulation ($d^2\,x/dt^2 = O$) zu kennzeichnen, der durch Beifügung verschiedener Elektolytmengen hervorgebracht wird. Wenn die Zeiten, die den Inflexionspunkten gegen $(C-a)^{-1}$ aufgetragen werden, erhält man Gerade. Diese dienen dazu, eine neue Formel

$$C = a + \frac{m\,1/t}{n + 1/t}$$

zu bestätigen, die in einer vorangehenden Arbeit für die Beziehung zwischen der Zeit 't' der Koagulation und der Konzentration 'c' des Elektrolyten entwickelt wurde.

References

1) Woudstra, Z. phys. Chem. **63**, 619 (1908).
2) Bancelin, Compt. rend. **152**, 1582 (1911).
3) Freundlich and Ishizaka, Z. phys. Chem. **83**, 97 (1913).
4) Gann, Kolloidchem. Beihefte **8**, 64 (1916).
5) Fernau and Pauli, Biochem. Z. **70**, 426 (1915); Kolloid-Z. **20**, 20 (1917).
6) Joshi, J. I. C. S. **10**, 329 (1933); **11**, 133 (1934).
7) Bhattacharya and Kumar, J. I. C. S. **28**, 179 (1951); **28**, 638 (1951); **29**, 687 (1952); **29**, 759 (1952).
8) A. Einstein, Ann. phys. **19**, 289 (1906).

From the Department of Chemistry and Chemical Engineering, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (India)

Effect of Indifferent Electrolytes on the Behaviour of Surface Active Substances at the Dropping Mercury Electrode.

By S. L. Gupta

With 5 figures

(Eingegangen am 15. Dezember 1954)

1. *Introduction*

The earlier papers from this laboratory have shown how surface active substances influence the dropping mercury electrode capacity by getting adsorbed at the mercury aqueous interface (1, 2, 3, 4). At some of the applied d. c. potentials the capacity is also affected due to a dynamic contribution from the sorption and desorption processes which occur due to the pulsating field applied for measuring the capacity. Indifferent electrolytes are known to influence surface activity, furthermore they would also influence the extent of charge transfer across the interface during the sorption and desorption processes. It is, therefore, of interest to study the effect of nature and concentration of indifferent electrolytes on the behaviour of the surface active substances on the dropping mercury electrode capacity. The study also would be useful in indicating the useful range of concentrations for adsorption in any application of this phenomenon to industrial purposes.

2. *Experimental*

Materials used:

The mercury used for pool electrode and dropping electrode was passed through Meyers column, washed several times with distilled water, dried and passed through a sintered glass filter.

The other chemicals used were of „Analar" quality of B. D. H.

Apparatus:

The apparatus employed in the present investigation is the same as what has been described before (1, 2). This consists in applying to a dropping mercury electrode, 50 cycles a. c. ripple (45 mv. r. m. s.) over a d. c. potential and observing the alternating component of the resulting pulsating current. As the capacitative impedance of the dropping mercury electrode is much higher than the rest of the impedance of the system the magnitude of the alternating current gives a measure of the dropping mercury electrode capacity. The d. c. potentials have been expressed with reference to the saturated calomel electrode. The constants of the dropping mercury electrode are as follows:—

'M' = 0.00135 g/sec,

't' = 1.4 sec per drop in 0.1N-KCl, open circuit.

0.1 mole potassium chloride solution was used as the indifferent electrolyte and was invariably shaken and kept in contact with mercury and mercurous chloride. In each case, the measurements were taken with the indifferent electrolyte and the effect of surface active substances has been expressed in terms of the percentage increase (with sign) of the alternating current, which gives practically the percentage increase in the average differential capacity. It has been shown by experiments in this laboratory that the percentage increase in the current brought about by surface active substances of low molecules weight is independent of the size of the drop or even the time of the dropping within certain limits (3). The dropping mercury electrode was cathodic throughout the measurements.

Three substances were chosen for study, viz., benzene representing a sparingly soluble substance, isobutyl alcohol representing a non electrolyte and lauryl-p-toluidine-2-sodium sulphonate an electrolyte. With these substances the effect of varying the concentration of the indifferent electrolyte was investigated. With bromocresol-purple and thymol blue the effect of addition of $BaCl_2$, $SrCl_2$ and $CaCl_2$ was also investigated. The results are given in figures 1 to 5.

3. *Discussion*

Behaviour of benzene:

It is found that the depression of capacity caused by benzene diminishes with increase in the concentration of KCl. This might be partly due to the salting out of benzene by KCl which would diminish the concentration of benzene and hence the amount adsorbed during the life of the drop. It is also probable that at the higher concentrations of the electrolyte, the rapid interaction of the ions of the electrolyte at the mercury surface may come in the way of the adsorption of benzene. In this connection it

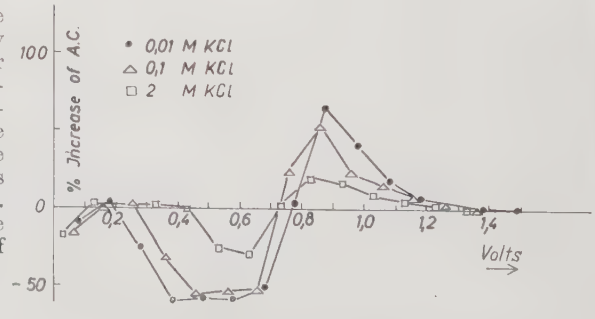


Fig. 1. Benzene · $p_H = 12.3$, 50 cycles, abszissa: d. c. Potential in volts

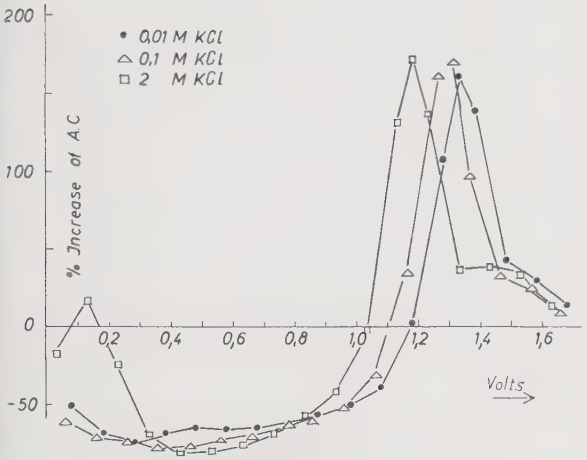


Fig. 2. Isobutylalcohol · $p_H = 12.3$, 50 cycles

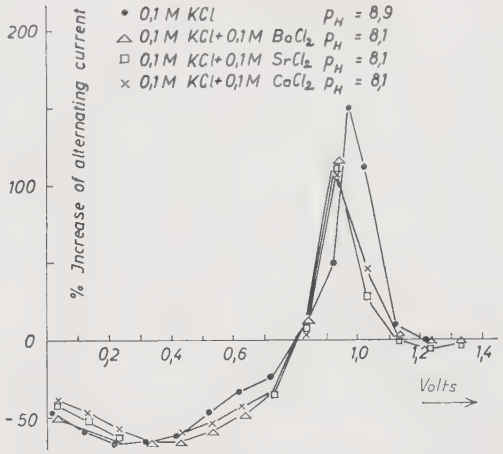


Fig. 4. Bromo-Cresol Purple 0.05 %, 50 cycles

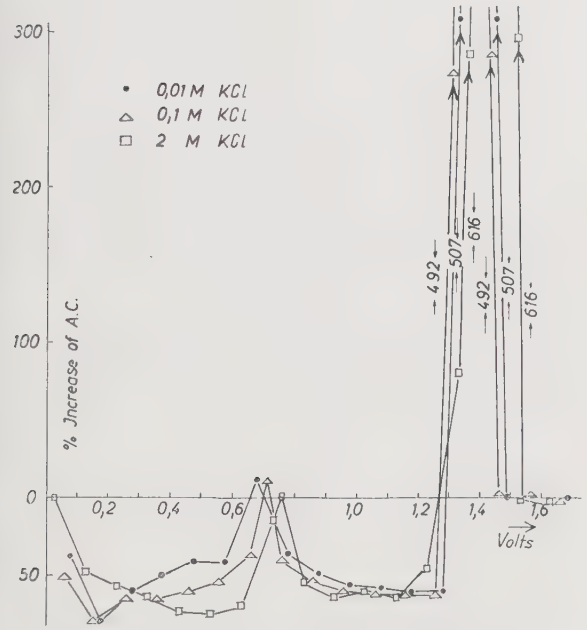


Fig. 3. Lauryl-p-Toluidine-2-Sodiumsulphonate $p_H = 12.3$, 50 cycles

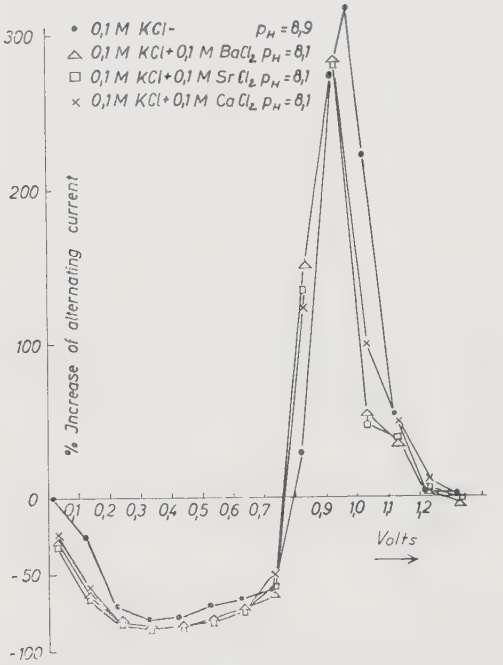


Fig. 5. Thymol Blue 0.01 %, 50 cycles

is of interest to record our experience with stationary mercury electrode. The latter shows only small or even no lowering of capacity and low desorption peaks (5). It is known that the dropping mercury electrode changes its potential during the life of the drop. This change can be expected to be rapid with higher concentrations of indifferent electrolyte. It is just possible that the interaction with oxygen of the atmospheric air may also play an important part. The factor responsible for lowering the extent of depression of capacity near the electro-capillary zero would also bring down the magnitude of the desorption peak.

Behaviour of isobutyl alcohol:

One feature of the behaviour of isobutyl alcohol is the formation of a small desorption peak at about 0.13 volts at higher concentrations of the indifferent electrolyte. There is also a tendency for the negative desorption peak to shift to less negative potentials at higher concentrations of KCl. It is also observed with benzene.

Further work is needed to interpret this interesting feature.

Behavior of Lauryl-p-toluidine-2-sodium sulphonate:

Owing to the presence of two peaks, the system has a complicated behavior but one striking feature is the enhancement of the main desorption peak by increasing the electrolyte concentration. It is just the opposite of the behavior of benzene.

Effect of divalent cations on the behavior of bromocresol purple and thymol blue:

It is found that the effect of divalent cations is inconsiderable on the depression of the capacity of the dropping mercury electrode caused by the adsorption of either bromocresol purple or thymol blue. On the other hand the magnitude of the desorption peak caused by the desorption of either bromocresol purple or thymol blue, is lowered considerably. The lowering is to the same extent by the addition of $BaCl_2$, $SrCl_2$ or $CaCl_2$. This shows that the magnitude of the charge on the cation is the main factor in the effect of indifferent electrolytes and the specific effect of the nature of the ion is not appreciable.

4. *Acknowledgement*

The author wishes to thank Prof. K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc., for his able guidance and Prof. J. M. Saha, M. Sc., F. I. C., for his kind interest in the work.

5. *Summary*

The effect of different concentrations of indifferent electrolytes on the behavior of benzene, isobutyl alcohol, and lauryl-p-toluidine-2-sodium sulphonate on the dropping mercury electrode capacity has been investigated. It is found that the depression of capacity caused by benzene diminishes with increase in the concentration of KCl. The factors responsible for this have been discussed. The important feature of the behavior of isobutyl alcohol is the formation of a small desorption peak at about 0.13 volts at higher concentrations of the indifferent electrolyte. Owing to the presence of two peaks, lauryl-p-toluidine-2-sodium sulphonate has a complicated behaviour but one striking feature is the enhancement of the main desorption peak by increasing the electrolyte concentration. The effect of divalent cations on the behavior of bromocresol purple and thymol blue on the dropping mercury electrode capacity has also been investigated.

Zusammenfassung

Die Wirkung verschieden hoher Konzentrationen von indifferenten Elektrolyten auf das Verhalten von Benzol, iso-Butylalkohol, und Lauryl-p-toluidin-2-Na-Sulfonat auf die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode wurde untersucht.

Die Depression der Kapazität durch Benzol verschwindet mit steigendem KCl-Gehalt. Die hierfür verantwortlichen Faktoren werden diskutiert. Bei Isobutylalkohol ist die Ausbildung eines kleinen Desorptionsmaximums von etwa 0,13 Volt bei höheren Konzentrationen von indifferenten Elektrolyten auffällig. Lauryl-p-toluidin-2-Na-Sulfonat zeigt zwei Spitzen. Hier erhöht sich die Hauptdesorptionsspitze mit steigenden Elektrolytkonzentrationen. Der Effekt bivalenter Kationen auf das Verhalten von Bromkresol-Purpur und Thymolblau gegenüber der Quecksilbertropfelektrode wurde ebenfalls untersucht.

References

1) Doss and Kalyanasundaram, Proc. Indian Acad. Sci., **1952**, 35, p. 27.

2) Doss and Gupta, Proc. Indian Acad. Sci. **1952**, 36, p. 493.

3) Doss and Gupta, Bull. Cent. Electr.-Chem. Rs. Inst. India, **1954**, Vol. I, No. 2, p. 9.

4) Gupta, Kolloid-Z. **137**, 86 (1954).

5) Gupta, unpublished.

From the Department of Chemistry and Chemical Engineering, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (India)

The Study of Mutual Coagulation of Colloids by the Dropping Mercury Electrode Capacity Measurements

By S. L. Gupta

(Eingegangen am 15. Dezember 1954)

1. *Introduction*

The mutual coagulation of colloids is usually studied by mixing the oppositely charged colloids in different proportions, filtering off or centrifuging the flocs and observing the scattering or colour of the filtrate or the centrifugate. Since the surface active colloids are known to depress the capacity of the dropping mercury electrode (1 — 4) it would be of interest to examine the possibility of applying these measurements for the study of mutual coagulation. The results obtained by studying this aspect have been presented in this paper.

2. *Experimental*

Materials used:

I. Methylene blue B. B., congo red and congo rubin were of Merck's quality.

II. The mercury used for the dropping and the pool electrode, was purified by passing several times through Meyers column, washed with distilled water, dried and passed through a sintered glass filter.

III. The other chemicals used were of 'Analar' quality of B. D. H.

Technique of Measurement:

The apparatus employed in the present investigation is of the same type as what has been described before (2, 3). Decimolar potassium chloride solution was used as the indifferent electrolyte and was invariably shaken and kept in contact with mercury and mercurous chloride. In each case the measurements were taken with the indifferent electrolyte and the effect of congo red and congo rubin has been expressed in terms of the percentage increase (with sign) of the alternating current, which gives practically the percentage increase in the average differential capacity. The dropping mercury electrode was cathodic throughout the measurements. All the measurements were taken at an alkaline p_H of 12.3. The constants of the dropping mercury electrode are as follows:—

'*m*' = 0,00185 g/sec,
'*t*' = 1.4 sec per drop in 0.1 n-KCl, open circuit.

3. *Results and Discussion*

Behaviour of congo red and congo rubin at the dropping mercury electrode

Table I gives the variations of the percentage increase of alternating current (with sign) with d. c. voltage for congo red and congo rubin. An examination of the table shows that both the substances are strongly adsorbed in the neighbourhood of a d. c. voltage of 0.18 volts. It is, therefore, concluded that the mutual coagulation should be studied by measuring the dropping mercury electrode capacity at 0.18 volt.

Table I

Electrolyte:— 50 cc of 0.1 N-KCl, p_H = 12.3
10 cc of 0.5% Congo red and Congo rubin solution

d. c. Potential with reference to saturated calomel electrode	% increase of a.c. (with sign) for 10 cc of 0.5% congo red	% increase of a.c. (with sign) for 10 cc of 0.5% congo rubin
0.08 Volts	−87	−84
0.18 ,,	−88	−85
0.28 ,,	−72	−74
0.38 ,,	−67	−70
0.48 ,,	−58	−62
0.58 ,,	−56	−51
0.68 ,,	−54	−38
0.78 ,,	−22	−14
0.88 ,,	−34	− 5
0.98 ,,	−35	+61
1.08 ,,	−35	+ 5
1.18 ,,	−35	−44
1.28 ,,	−26	−37
1.38 ,,	+ 7	+28
1.48 ,,	+112	+105
1.53 ,,	+171	—
1.58 ,,	+117	+25
1.68 ,,	+15	+ 2

Study of the mutual coagulation of congo red and congo rubin and methylene blue

The starting solution consisted of 50 cc of 0.1 N-KCl mixed with 10 c. c. of 0.5% solution of congo red. Readings of a. c. at 0.18 volts were taken after addition of different quantities of methylene blue. The a. c. obtained after each 1 cc addition of methylene blue is given in Table II. The experiment was repeated using congo rubin and the corresponding results are given in Table IV.

An examination of the table II shows that the a. c. increment with every successive addition of 1 cc reaches a maximum between 5 and 6 cc It may, therefore, be concluded that the end point for mutual coagulation is between 5 and 6 cc for congo red.

An experiment was, therefore, done measuring the a. c. by successively adding 0.2 cc of 0.5% solution of methylene blue and observing a. c. increments. Table III gives the results. From the obersvations it is clear that the end point is between 5.6-5.8 cc It may, therefore, be concluded that 10 cc of 0,5% congo red mutually coagulates 5.7 cc of 0.5% methylene blue.

Similarly from Table IV it can be established that 10 cc of 0.5% congo rubin mutually coagulates about 6.0 cc of 0.5% methylene blue.

An examination of the actual values of the current shows that the congo red is never completely removed by coagulation by methylene blue. On the other hand the end point only indicates the region of maximum mutual coagulation.

Table II

Electrolyte:— 50 cc of 0.1 N-KCl mixed with 10 cc of 0.5% congo red solution; p_H = 12.3
d. c. Potential = 0.18 volts with reference to saturated calomel electrode

Vol. of 0.5% solution of methylene blue added	Alternating current in microamperes
0 c.c.	2.19
1 ,,	2.7
2 ,,	2.7
3 ,,	2.9
4 ,,	3.4
5 ,,	4.9
6 ,,	9.7
7 ,,	10.5
8 ,,	10.9
9 ,,	11.5
10 ,,	12.2

Table III

Electrolyte:— 50 cc of 0.1 N-KCl + 10 cc of 0.5% congo red solution; p_H = 12.3
d. c. Potential = 0.18 volts with reference to saturated calomel electrode

Vol. of 0.5% solution of methylene blue added	Alternating current in microamperes
5 c.c.	4.4
5.2 ,,	4.9
5.4 ,,	5.8
5.6 ,,	6.7
5.8 ,,	8.0
6.0 ,,	8.7

Table IV

Electrolyte:— 50 cc of 0.1 N-KCl mixed with 10 cc of 0.5% Congo-rubin solution; $p_H = 12.3$
d. c. Potential = 0.18 volts w. r. to saturated calomel electrode

Vol. of 0.5% solution of methylene blue added	Alternating Current in micro-amperes
0 c.c.	3.0
1 ,,	2.6
2 ,,	2.6
3 ,,	2.8
4 ,,	3.1
5 ,,	3.6
6 ,,	4.8
7 ,,	5.7
8 ,,	6.5
9 ,,	7.6
10 ,,	8.5

The comparison of the behaviours of congo red and congo rubin shows that the latter is less completely coagulated than congo red.

4. *Conclusion*

The dropping mercury electrode capacity measurements can, therefore, be employed for studying the mutual coagulation of colloids. The method is sufficiently sensitive to indicate the interaction even when the coagulation is incomplete. Furthermore, it is not necessary to filter or centrifuge out the flocs while making the measurements.

It is of interest to study this technique for determining the dye number of sugar house-products. One additional advantage of this method for this purpose appears to be that, the method would give an idea of the total amount of colloids, both present in the solution form and that present in the form of jelly-like fine particles.

5. *Acknowledgement*

The authors wish to thank Dr. K. S. G. Doss, D. Sc. F. R. I. C. F. Inst. P., F. A. Sc., Professor of Chemistry, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, and Prof. J. M. Saha, M. Sc. F. I. C. Director, for their kind interest in the work.

6. *Summary*

It has been shown that the dropping mercury electrode capacity measurements can be employed for studying the mutual coagulation of congo red or congo rubin with methylene blue. It has also been shown that the congo red or congo rubin is never completely removed by coagulation by methylene blue. On the other hand the end point only indicates the region of maximum mutual coagulation. It is of interest to study this technique for determining the dye number of sugar house-products.

Zusammenfassung

Messungen der Kapazität der Quecksilberelektrode gestatten die Verfolgung der wechselseitigen Koagulation von Kongorot und Kongorubin mit Methylenblau. Es ergibt sich, daß Kongorot und Kongorubin durch Methylenblau niemals vollständig ausgeflockt werden. Andererseits zeigt der Endpunkt nur den Bereich der maximalen gegenseitigen Flockung. Es bestünde Interesse, diese Technik zur Bestimmung der Farbnummer für Zucker-Haus-Erzeugnisse anzuwenden.

References

1) Gupta, Kolloid-Z. **137**, 86 (1954).
2) Doss and Kalyanasundaram, Proc. Indian Acad. Sci. **1952**, 35, 27.
3) Doss and Gupta, Proc. Indian Acad. Sci. **1952**, 36, 493.
4) Doss and Gupta, Bull. Centr. Electro. Chem. Res. Inst. India **1**, No. 2, p. 9—14 (1954).

Aus den Chemical Laboratories, Meerut College, Meerut, und dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (Indien)

Weitere Untersuchungen über Zinkoxydhydrat*)

Teil II: Dialyseversuche über die Bildung von Zinkat-Ionen bei der Wiederauflösung des Zinkhydroxyds in Alkali

Von Samir Kumar Banerji, Arun K. Dey und Satyeshwar Ghosh

(Eingegangen am 3. November 1954)

Die Bildung löslicher Alkalizinkate durch Auflösen von Zinkhydroxyd in wäßrigem Alkali zog bis etwa 1935 die Aufmerksamkeit mancher Autoren auf sich [siehe z. B. die Bibliographie von Fricke und Hüttig (1) und Weiser (2)]. Wird ein Zinkhydroxydniederschlag mit Alkali behandelt, so gibt es zwei Reaktionsmöglichkeiten: Einmal Dispergieren des Niederschlages in der Alkalilösung, was zu einer negativ geladenen kolloiden Lösung des Hydroxydes führt, und zum zweiten die Auflösung des

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg.

Hydroxyds unter Bildung löslicher Zinkate. Bei manchen Autoren tritt als dritter Gesichtspunkt die Auffassung hinzu, daß es sich um eine Mischung komplexer Zinkat-Ionen und der kolloiden Dispersion des Zinkhydroxydes handle. Dey (3) wies auf eine Anzahl von Systemen hin, bei denen die Wiederauflösung eines Niederschlages, die zu komplexen Ionen führt, gewöhnlich durch eine kolloidale Phase geht.

In der Beurteilung des Lösungsvorganges von Zinkhydroxyd in Alkali herrscht bei vielen Autoren starke Meinungsverschiedenheit. Nikuraschin (4) gab Zinkchlorid zu konzentrierten Natriumhydroxydlösungen und schloß auf die Bildung löslichen Na_2ZnO_2, das nach Reaktion mit überschüssigem Zinkhydroxyd schließlich zu der Verbindung $NaHZnO_2$ werden soll. Archipov, Pakshver und Podbornova (5) untersuchten die Stabilität von Systemen mit löslichen Alkalisalzen verschiedener metallischer Säuren, indem sie gesättigte Lösungen so lange verdünnten, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden begann. In einer Reihe von Arbeiten haben Kabadi und Mitarbeiter 6) diese Erscheinung behandelt und geschlossen, daß sich in ihren Systemen Zinkat-Ionen bilden. Heubel (7) findet dagegen aus seinen Experimenten keinen Hinweis für die letzte Vermutung.

Im Rahmen unserer Versuche mit Zinkhydroxyd (8) schien es zweckmäßig, das Problem von seiten der Kolloidik und der Verbindungsbildung her aufzugreifen. Hier berichten wir nun über die ersten Dialyseexperimente.

Experimentelles

In kohlensäurefreiem Wasser wurden reine Lösungen von Natriumhydroxyd und Zinkchlorid hergestellt, und diese wie üblich bestimmt. Bekannte Mengen beider Lösungen wurden zu einzelnen Proben zusammengegeben, sorgfältig homogenisiert und die einzelnen Lösungen in große Becher gefüllt. Darauf kam ein Pergamentbeutel mit einer bestimmten Menge destillierten Wassers in die Proben zur Dialyse. Alle 24 Stunden wurde das destillierte Wasser im Beutel ausgewechselt, nachdem jeweils Zink- und Hydroxylionenbestimmungen durchgeführt worden sind. Diese Dialyse wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Proben im Becher trübten. Dann erfolgte eine Zink- und Hydroxylionenbestimmung im Reaktionssystem. Die Volumenänderung der Proben während der Dialyse wurde kontrolliert.

Zunächst ergab sich folgendes:

1. Zink- und Hydroxylionen wandern während des ganzen Vorganges durch die Pergamentmembran. 2. Temperaturänderungen beeinflussen die Dialysegeschwindigkeit kaum. Daher finden sich im Wasser bei verschiedensten Temperaturen und Zuständen der Proben Zink- und Hydroxylionen. 3. Die Volumina der Systeme nehmen in den ersten 24 Stunden auf Grund des osmotischen Druckes zu und bleiben dann bis zum Ende des Experiments konstant. 4. Nach einigen Tagen setzt sich im Becher etwas Zinkhydroxyd ab, ohne die Klarheit und Durchsichtigkeit der Lösung zu verringern. Erst im Laufe der Zeit begann sich die Lösung zu trüben.

In der folgenden Tabelle sind die Daten einiger Versuche zusammengestellt. Versuchstemperatur war in diesem Falle 30° C.

Es zeigt sich, daß die aus dem System wandernde Zinkionenmenge um so kleiner ist, je kleiner die Alkalikonzentration zu

Tabelle I

Versuch Nr.	Eingangskonzentrationen in g-Ion Zn^{++}	OH^-	Verhältnis Zn^{++}:OH^-	Zeit bis zur ersten Trübung in Std.	Endkonzentrationen in g-Ion Zn^{++}	OH^-	Verhältnis Zn^{++}:OH^-
1	0.22	2.90	1:13.15	144	0.0161	0,0969	1: 6,01
2	0.22	3.15	1:14.32	168	0.0139	0.1271	1: 9.14
3	0.22	3.21	1:14.59	168	0.0067	0.1700	1:25.37
4	0.22	4.16	1:18.90	168	0.0066	0.1916	1:29.03
5	0.22	4.41	1:20.45	168	0.0065	0.2142	1:37.64

Tabelle II

Versuch Nr.	Eingangskonzentrationen in g-Ion Zn^{++}	OH^-	Verhältnis Zn^{++}:OH^-	Zeit bis zur ersten Trübung in Std.	Endkonzentrationen in g-Ion Zn^{++}	OH^-	Verhältnis Zn^{++}:OH^-
1	0.25	3.26	1:13.04	144	0.0179	0.1083	1: 6.05
2	0.25	3.45	1:13.80	192	0.0157	0.1413	1: 9.00
3	0.25	3.83	1:15.32	192	0.0076	0.2150	1:28.29
4	0.25	4.21	1:16.84	192	0.0075	0.2238	1:29.84
5	0.25	4.40	1:17.60	192	0.0073	0.2492	1:34.13

dessen Herstellung gehalten wurde. In jedem Falle müssen aber Zinkat-Ionen gebildet worden sein, die durch die Pergamenthaut wandern können. Da sich um so mehr Zinkationen bilden, je größer die Alkalikonzentration ist, wird der Zinkverlust durch Dialyse bei den Proben am stärksten sein, die eben mit großen Alkalikonzentrationen angesetzt wurden.

Bemerkenswerterweise lösen sich die einmal gefällten Hydroxydniederschläge von Proben, die mit zu wenig Alkali angesetzt wurden, nicht wieder vollständig auf. (Über diese Versuchsreihe wird hier nicht näher berichtet.) In diesen Fällen ist bei einer entsprechenden Dialyse Zink nicht durch die Membran gewandert, d. h. es bilden sich überhaupt keine Zinkat-Ionen. Allerdings wandert dann Alkali durch die Pergamenthaut. Es ist möglich, daß in solchen Fällen einige Zinkat-Ionen gebildet werden, sie sind aber bei kleinen Alkalikonzentrationen unbeständig und hydrolysieren leicht. Auf diese Weise bildet sich eine kolloide Lösung. Dadurch erklärt sich auch, warum während der Dialyse solcher Systeme keine Zinkionen, sondern nur Hydroxylionen durch die Membran wandern.

Bei den von uns untersuchten Lösungen wandert ein Teil der Zinkionen ab durch die Membran, der andere Teil hydrolysiert im Laufe der Dialyse zu einer kolloiden Lösung, die schließlich koaguliert. Diese Hydrolyse wird dadurch erleichtert, daß die Alkalikonzentration während der Dialyse rasch fällt, und so die Zinkatbeständigkeit immer geringer wird. Wie aus Tabelle I und II u. a. hervorgeht, erreicht die schließlich im System bleibende Zinkmenge immer dann einen konstanten Wert, wenn die Alkalikonzentration gestiegen ist. Desgleichen steigt das am Schluß des Versuches beobachtete Verhältnis von Zn^{++} zu OH^--Ionen-Konzentration mit steigendem Alkaligehalt im Ansatz der Probe. Die kolloidalen Teilchen scheinen bei Alkaliüberschuß schneller zu altern. Daher trübt sich die Lösung vom Augenblicke des Alkaliüberschusses an.

Summary

The formation of soluble zincates has been investigated by dialysing a solution of zinc hydroxide in sodium hydroxide solution. It has been concluded that the system contains an equilibrium mixture of sodium zincate and colloidal zinc hydroxide and the proportion and stability of the former increase with the increase in the concentration of alkali. The equilibrium shifts with progressive dialysis and ultimately the system passes to a colloidal solution as a result of the hydrolysis of zincate ions.

Zusammenfassung

Die Bildung löslicher Zinkate wurde durch Dialysieren von Lösungen aus Zinkhydroxyd in Natronlauge untersucht. In einem solchen System existiert ein Gleichgewicht zwischen der Natriumzinkat- und der kolloidalen Zinkhydroxydkonzentration. Die Menge und Stabilität des ersten wächst mit der Alkalikonzentration. Mit fortschreitender Dialyse verschiebt sich das Gleichgewicht. Schließlich entsteht auf Grund der Hydrolyse der Zinkat-Ionen eine kolloide Lösung.

Die Experimente für diese Arbeit wurden in den Chemical Laboratories of Meerut College ausgeführt. Die Verfasser danken dem Leiter dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. S. S. Joshi, für seine Unterstützung.

Literatur

1) Fricke und Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate (Leipzig 1937).
2) Weiser, Inorganic Colloid Chemistry, Volume II (New York 1935).
3) Dey, J. Colloid Sci. **3**, 473 (1948).
4) Nikuraschin, J. Gen. Chem., Russia, **8**, 1454 (1938).
5) Archipov, Pakshver und Podbornova, J. Appl. Chem., Russia, **23**, 6506 (1950).
6) Kabadi und Mitarbeiter, J. Ind. Chem. Soc. **16**, 224, 379 (1939); J. Univ. Bombay **20**, 29 (1951); ibid. **21**, 14 (1952); **22**, 47 (1953).
7) Heubel, Ann. Chim. **12**, 4669 (1949).
8) Varshney, Dey und Ghosh, Kolloid-Z. **141**, 40 (1955).

Aus dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Indien

Untersuchungen über hydratisiertes Zinnoxyd

Teil II: Konduktometrische Untersuchung der Fällung und Hydrolyse*)

Von Narendra K. Kulrestha, Arun K. Dey und Satyeshwar Ghosh

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Im ersten Teil dieser Arbeit (1) haben wir die Fällung wäßrigen Zinnoxydes aus Zinnchloridlösungen mit Natronlauge und die Adsorption verschiedener im System vorhandener Ionen an das Oxyd während der Fällung beschrieben. Konduktometrische und potentiometrische Messungen ermöglichen bei der Fällung von Hydroxyden

*) Übersetzung von Dr. K. Jäckel, Marburg/L.

oftmals wertvolle Schlüsse auf die Natur dieser Stoffe. Siehe die Arbeiten von Britton (2), Heubel (3), Arden (4) und anderen.

Bekanntlich unterliegen Schwermetallsalze in Lösung oft der Hydrolyse. So erwähnen Collins und Wood (5), daß verdünnte Zinnchloridlösungen bis zu 94 % hydrolisiert vorliegen können. In verschiedenen Publikationen hat Géuron (6) über die Hydrolyse gealterter Zinnchloridlösungen berichtet und aus seinen Untersuchungen auf die autokatalytische Natur des Vorganges geschlossen. Ähnliche Arbeiten über Alterung und Ausflockung dieses Systems stammen von Méunier, Sisley und Genin (7).

Die Fällung eines Hydroxydes ist ein Hydrolyseprozeß, der durch Alkalizusatz fortschreitet. Daher hielten wird es für notwendig, den Hydrolyseverlauf in einer Zinnchloridlösung bei stufenweisem Alkalizusatz zu untersuchen, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll.

Der Hydrolysegrad aus Leitfähigkeitswerten wurde nach der von Findlay (8) angegebenen Methode ermittelt. Man kann ihn auf Grund der Annahme errechnen, daß die Fällung des Oxydhydrates nach folgender Gleichung verläuft.

$$SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 4\,HCl.$$

Die molekulare Leitfähigkeit des hydrolysierten Salzes wird gegeben durch die Gleichung

$$E_1 = E_2\,(1 - x) + 4\,x\,E_3.$$

Darin bedeuten x den Hydrolysegrad, E_2 die molekulare Leitfähigkeit des unhydrolysierten Zinnchlorids zu einer bestimmten Zeit und E_3 die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure, die vor Beginn der Hydrolyse im System vorhanden ist. E_2 erhält man aus der Leitfähigkeit des Natriumchlorids, bezogen auf seine jeweils im System vorhandene Menge. E_1 ergibt sich aus dem Anfangswert der Meßreihen. Damit erhält man für den Hydrolysegrad die Beziehung

$$x = \frac{E_1 - E_2}{4E_3 - E_2}$$

Experimentelles

Eine Standard-Zinnchloridlösung wurde aus reinen Substanzen angesetzt und wie üblich bestimmt. Die Natronlauge (Merck) wurde volumetrisch eingestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit der Philips-Universal-Meßbrücke (220 V Wechselspannung).

Zu bekannten Mengen der Zinnchloridlösung wurden verschiedene Volumina Natronlauge gegeben und jede Probe auf 20 cm³ aufgefüllt. Nach sorgfältigem Mischen der einzelnen Probe wurde ihre Leitfähigkeit a) unmittelbar nach dem Mischen, b) 6,5, c) 24 und d) 72 Stunden später gemessen. Die Leitfähigkeit der anfänglich im System vorhandenen Salzsäure und die des jeweils entstandenen Natriumchlorids wurden ebenfalls für jede Messung ermittelt. Bei der Berechnung der zugesetzten Natronlaugemengen (NaOH-Äquivalente) wurde die eingangs vorhandene Salzsäure entsprechend berücksichtigt.

Tabelle 1, Abb. 1 und 2 zeigen den Hydrolyseverlauf mit steigendem Alkalizusatz. Zu beachten ist, daß sich die Anfangswerte der Leitfähigkeit von den $SnCl_4$-Lösungen offenbar infolge der Hydrolyse mit der Zeit ändern. Die Berechnung des jeweiligen Hydrolysegrades (in %) berücksichtigt diese Anfangswerte.

Die gleichen Versuche wurden ferner an Zinnchloridlösungen durchgeführt, die vor dem Alkalizusatz verschieden lange gealtert waren. Die Leitfähigkeitsmessungen

Tabelle 1

Endkonzentration der $SnCl_4$-Lösung = 0,31275 m
Spez. Leitfähigkeit der anfänglich vorhandenen Salzsäure (0,17975 n) = $63{,}95 \cdot 10^{-3}$ mhos.
Temperatur = 21° C

System Sn^{++} : OH^-	Sofort		6,5 Stunden		24 Stunden		72 Stunden		
	Spez. Leitfähigkeit $\cdot 10^3$ mhos	Hydrolyse %	Spez. Leitfähigkeit $\cdot 10^3$ mhos	Hydrolyse %	Spez. Leitfähigkeit $\cdot 10^3$ mhos	Hydrolyse %	Spez. Leitfähigkeit $\cdot 10^3$ mhos	Hydrolyse %	Spez. Leitfähigkeit des gebildeten NaCl $\cdot 10^3$ mhos
1:0,0	70,95	—	89,25	—	109,05	—	137,55	—	—
1:0,3404	125,7	—	153,2	—	172,2	—	201,5	—	26,74
1:0,7979	117,0	—	149,5	—	169,0	—	193,5	—	39,11
1:1,2550	122,6	—	144,2	—	161,6	—	181,6	1,49	49,03
1:1,713	122,6	2,51	138,8	3,45	150,6	5,66	165,2	9,8	61,28
1:2,171	122,6	4,21	132,5	6,52	142,8	9,27	154,8	14,08	68,10
1:2,628	118,2	8,11	122,6	11,83	130.2	15,13	143,6	19,52	81,19
1:3,054	115,8	9,79	109,7	15,43	115,8	18,95	123,6	24,35	85,51
1:3,534	96,8	15,22	96,8	19,37	100,7	23,14	107,4	28,50	93,09
1:4,000	107,4	vollst.Fäll.	95,5	vollst.Fäll.	96,1	vollst.Fäll.	99,4	vollst.Fäll.	—
1:4,459	114,0	—	96,1	—	96,8	—	99,6	—	—
1:4,914	119,0	—	98,0	—	99,4	—	101,4	—	—
1:5,371	120,1	—	100,7	—	101,4	—	102,1	—	—
1:5,829	121,5	—	100,7	—	102,1	—	102,5	—	—

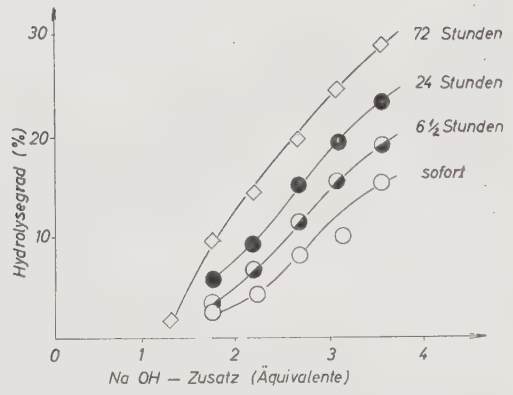


Abb. 1. Fällung aus einer 0,31275 m $SnCl_4$-Lösung

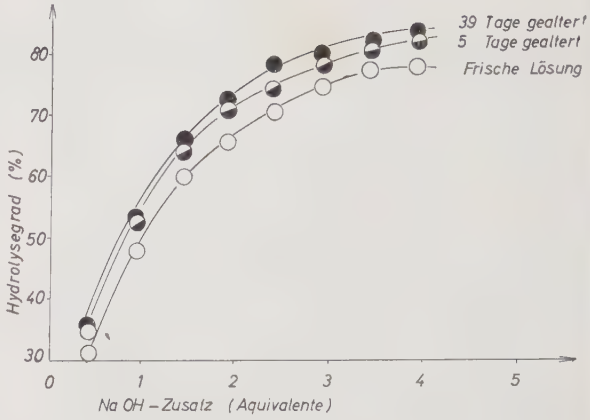


Abb. 3. Fällung aus einer 0,05 m $SnCl_4$-Lösung

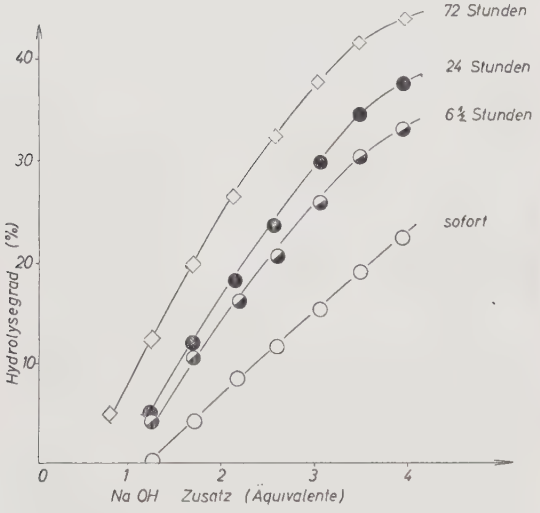


Abb. 2. Fällung aus einer 0,25025 m $SnCl_4$-Lösung

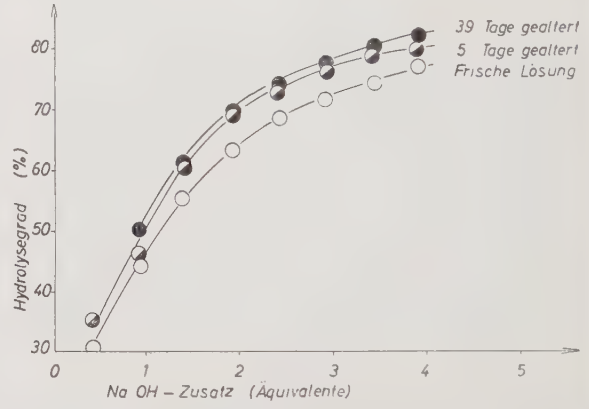


Abb. 4. Fällung aus einer 0,0333 m $SnCl_4$-Lösung

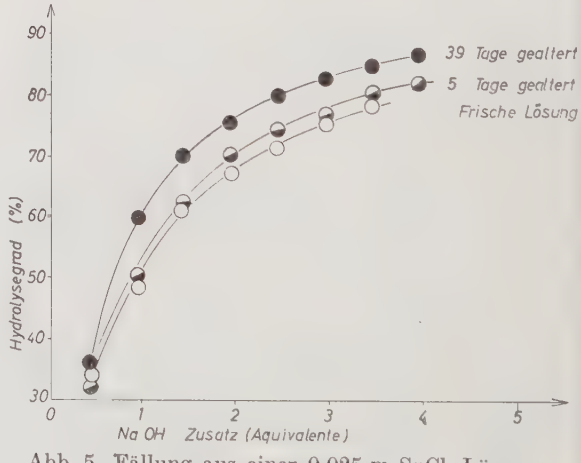


Abb. 5. Fällung aus einer 0,025 m $SnCl_4$-Lösung

erfolgten nach dem jeweiligen NaOH-Zusatz. Um den Hydrolyseeinfluß in dieser Versuchsreihe besser deutlich zu machen, wurden die Lösungen stärker verdünnt (0,2 m; 0,13336 m und 0,1 m). Die Ergebnisse sind in den Abb. 3, 4 und 5 zusammengefaßt.

Zusammenfassung

Die obigen Ergebnisse zeigen klar, wie weit eine Zinntetrachloridlösung bei steigendem Alkalizusatz hydrolysiert. Nach Abb. 1 und 2 steigt die Hydrolyse mit zunehmender Alkalizugabe. Bei alternden Lösungen nimmt sie ebenfalls mit der Zeit des Alterns zu. Die gleichen Untersuchungen wurden an verschieden stark gealterten Zinnchloridlösungen durchgeführt. Abb. 3, 4 und 5 verdeutlichen, daß das Alter der Lösung die Hydrolyse zunehmend verstärkt.

Summary

The results presented in this paper bring out clearly the extent of hydrolysis of a solution of stannic chloride by the progressive addition of alkali. From figures 1 and 2, we find that with the increase in the amount of alkali added the hydrolysis goes on increasing. By allowing the system to age, the extent of hydrolysis is remarkably increased with age.

Then it was thought worthwhile to allow the solution of stannic chloride to age for different periods and then studying the hydrolysis by the addition of varying concentrations of alkali. The results as plotted in

figures 3, 4 and 5, make it clear that age of solution also has an effect on the hydrolysis and the extent of hydrolysis increases with the age of solution.

Further work in this direction is in progress.

Literatur

1) Kulshrestha, Dey und Ghosh, Kolloid-Z. **132**, 143 (1953).
2) Britton, Annual Reports, Chemical Society, London, **40**, 43 (1943).
3) Heubel, Ann. de Chim. **4**, 869 (1949).
4) Arden, J. Amer. Chem. Soc. **350**, 63 (1951).
5) Collins und Wood, J. Chem. Soc. **121**, 441 (1922).
6) Géuron, Compt. rend. **197**, 247—49 (1933); Bull. Soc. Chim. **1934** (v) **I**, 561—72, 573—75; Ann. Chim. **1935** (xi) **3**, 225—326; Bull. Soc. Chim. **1935** (v) **2**, 1993—98.
7) Méunier, Sisley und Genin, Chim. et Ind. **27**, 1017—22 (1932).
8) Findlay, Practical Physical Chemistry (London 1947), page 186.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Laboratorium für medizinische Physik an der Klinik für Zahn-, Mund- und Kiefer-Krankheiten der Universität München

(Direktor: Prof. Dr. Dr. J. Heiß; Vorstand der Konservierenden Abteilung: Prof. Dr. Dr. Schug-Kösters M.)

Nachweis speziell von hochverdünnten Elektrolyten und Solen durch Ionentauscher-Meßzellen

Von W. J. Mach

(Eingegangen am 26. Februar 1955)

Bei Studien, die elektrische Beeinflussung der Arzneimittelwirkung in vivo (1) betreffend, untersuchten wir u. a. auch permutoide Vorgänge in vitro, speziell zwischen Pharmakon-Kationen und azidoiden Ionentauschern. Den Ionenaustausch-Vorgang verfolgten wir durch Messung des Membranpotentials an einer Basenaustauschermembran, die sich in einem Zweikammer-System aus Plexiglas befand. Fleckenstein (2) hatte, von pharmakologischer Seite kommend, die gegenseitige Verdrängung pharmakologisch aktiver Alkaloid-Kationen von negativen Rezeptoren in Kollodium-Membranen beschrieben. 1941 empfahl Kordatzki (3) eine Membranelektrode zur p_H-Messung, bei der die die Elektrodenfunktion ausübende Membran aus einem Kunststoff (z. B. Phenoplaste, Aminoplaste) mit permutierenden Eigenschaften gebildet ist. Durch den Siegeszug der Glaselektrode zur p_H-Messung blieben diese Vorschläge unbeachtet. Um den physikalischen Nachweis höchstverdünnter Lösungen haben sich verständlicherweise besonders die Homöopathen bemüht. So wurde z. B. eine Kombination von Verlustfaktor- und Dielektrizitätskonstantenmessung vorgeschlagen (4).

Schoeler (5) beschreibt in neuester Zeit eine polarographische Untersuchung hochverdünnter Lösungen von Beier (6), die auf einer Arbeit von Beck (7) fußt (Zersetzungsspannungs-Messungen).

Da Ionentauscher-Meßzellen u. E. zum Nachweis oder zur Kontrolle verschiedenster Pharmaka, Gifte, Sole, Körperflüssigkeiten, Industrieabwässer bei verschiedenartigen Aufgaben der Produktion oder Forschung eine Zeit-sparende Art Elektroanalyse durchzuführen gestatten, sei das Prinzip der Ionentauscher-Meßzellen nachfolgend an einem Beispiel kurz umrissen.

Durch Kondensation von Phenolsulfosäure mit Formaldehyd kann man (etwa 0,7 mm starke) Membranen herstellen. Dieser Ionentauscher besitzt stark saure Sulfogruppen, die in neutraler Außenlösung allein für den Austausch verantwortlich sind. Die daneben vorhandenen phenolischen Hydroxylgruppen nehmen am Austausch bei p_H-Werten um 7 nicht teil, beeinflussen jedoch als hydrophile Gruppen die Quellung (8). Eine etwa 1 cm^2 große Membran wurde in eine Zweizellen-Apparatur aus Plexiglas gespannt, wie sie zur Dialyse üblich ist. Die linke Kammer wurde stets mit der verdünnteren Bezugslösung, in unserem Falle mit redestilliertem Wasser, gefüllt. Die rechte Kammer enthielt zuerst dieselbe Lösung zur Kontrolle des Membranpotentials. Das Potential wurde durch 2 Kalomel-Elektroden abgeleitet. Die laufende Überwachung des Potentials erfolgte durch ein elektronisches Voltmeter. Ersetzte man das Wasser der rechten Kammer durch die zu untersuchende Lösung und enthielt diese Kationen, so wurde die verdünntere Lösung positiv. Wir untersuchten z. B. ein auf üblichem Wege kaum nachzuweisendes Pharmakon, nämlich ein hochfrequentelektrisch hergestelltes Metallsol (9) zur Tumoranämie-Therapie, dessen Metallgehalt in der Größenordnung von 0,7 Gamma pro cm^3 lag. War die Bezugslösung aqua redest., so zeigten sich 102 mV, war die Bezugslösung 1 : 10 verdünntes Metallhydrosol, so wurden 53 mV gemessen. (Der p_H-Wert des Sols lag bei 7,8.) Durch kurzzeitiges Spülen der Meßseite der Membran war stets nach kurzer Zeit ein o-Potential zu erreichen, manchmal jedoch ging der Membranladung „o“ eine Phase umgekehrter Polarität voraus. Bei Ionentauscher-Meßzellen handelt es sich wie bei der Glaselektrode um eine Relativmessung. Man ist z. B. in der Lage, die Affinität von Haftionen verschiedener Gifte hinsichtlich ihrer Affinität zu bekannten Ankergruppen des Ionentauschers zu untersuchen. Bei manchen fabrikatorischen Aufgaben ist es u. U. an sich schon ausreichend, das Vorhandensein generell eines bekannten Körpers nachweisen zu können. Ein Ähnliches gilt für die rasche Feststellung des Ladungsvorzeichens beispielsweise von Koloiden. Da es heute (10) möglich ist, neben der Abwandlung der Adsorptionsbedingungen, maßgerechte Austauscher durch Abwandlung physikalischer (Struktur, Ver-

netzungsgrad und Quellbarkeit) und chemischer (z. B. Art der Ankergruppen hinsichtlich Säurestärke oder besondere Kunstgriffe: Vorbeladung des Austauschers usw.) Faktoren herzustellen, zeigt sich durch die Ionentauscher-Meßzelle ein neues wichtiges Anwendungsgebiet für die Kunstharzindustrie. Kalauch (11) beschreibt Dialysepotentialmessungen an mit Kunstharzen versetzten Kollodiummembranen. Da die Kollodiumschrumpfung einen großen Unsicherheitsfaktor bezüglich der Potentialbildenden Eigenschaften darstellt, sind derartige Membranen für Meßzwecke wenig geeignet.

Auch Pflanzenzellen z. B. Epidermiszellen der Zwiebelschuppenoberseite von Allium cepa zeigten eine Beeinflußbarkeit durch Pharmaka. Sonderbarerweise stieg die Empfindlichkeit derartiger Meßzellen gegenüber hochverdünnten positiven Membran-affinen Lösungen durch Vorbehandlung mit mehrfach gewendeten Gleichstromimpulsen sehr stark an und erreichte in einzelnen Fällen die Güte oben beschriebener phenolsulfosaurer Membranen. Mit Pflanzenmembranen waren jedoch keine reproduzierbaren Meßwerte zu erreichen.

Durch Kurzwellen (kapazitive Ankopplung, geglättet oder 50 Hz moduliert), Magnetfelder und statische elektrische Felder konnte keine Beeinflussung der Potentialbildung, also keine Beeinflussung permutoider Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Da uns dies auch an Glaselektroden nicht gelang, dürfte die Unhaltbarkeit der von Reiter entwickelten Vorstellungen (12) bezüglich einer (Pseudo-) pH-Verschiebung an toten und lebenden Grenzflächen unter dem Einfluß elektrischer Wechselfelder erwiesen sein. Bei galvanischer Ankopplung, wie sie z. B. bei der Hochfrequenziontophorese durchgeführt wird (13), sind dagegen Beeinflussungen lebender permutoider Acidoide beobachtbar.

Schrifttum

1) Mach, W. J., Arzneim.-Forschg. **4,** 706—710 (1954).
2) Fleckenstein, A., Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214,** 38—54 (1951).
3) Kordatzki, Willy, (München-Solln, Pat. vom 9. 10. 1941). [127, (1952).
4) Hartmann, E., Allg. Homöopath. Ztg., **197,**
5) Schoeler, H., desgleichen, **199,** Heft 4 (1954).
6) Beier, K., (Inaugural. Diss., Med. Fak. Leipzig)
7) Beck, R., Zit. bei Schoeler, H., Allg. Homöop. Ztg. **195,** H. 1—4 (1950).
8) Manecke, G., K.-W.-Inst. physik. Chemie (Berlin-Dahlem).
9) Mach, W. J., Kolloid-Z. **140,** 165 (1955).
10) Griessbach, R., Angew. Chemie **1954,** Nr. 1 Seite 17.
11) Kalauch, C., Kolloid-Z. **122,** 21 (1949).
12) Reiter, R., Neue Ergebnisse d. bioklimat. Forschg. (Nürnberg 1949).
13) Schug-Kösters, M. u. Ketterl, W., Zahnärztl. Welt, **1955,** Nr. 1.

Tagungsbericht

I. Third National Clay Minerals Conference of the Clay Mineral Commitee of the National Research Council

26. — 29. Oktober 1954 in The Rice Institute, Houston, Texas

II. Tonmineral-Tagung im Rahmen des 3. Internationalen Kongresses der Internationalen Kristallographischen Gesellschaft

21. — 30. Juli 1954 in der Sorbonne, Paris

Von E. Gruner (Mettlach/Saar)

(Eingegangen am 15. November 1954)

Von 36 Vorträgen der amerikanischen Tagung sind 25, von 30 Vorträgen der Pariser Tagung 10 als kolloidchemisch interessant im nachfolgenden Kurzreferat wiedergegeben. Die Referate der amerikanischen Tagung sind mit Hilfe des Tagungsheftes, die der Pariser Tagung außerdem aus eigenen Aufzeichnungen des Referenten zusammengefaßt. Beide werden gemeinsam unter einheitlichen Stichworten besprochen; die Zahlen am Anfang eines jeden Referates beziehen sich auf die Zusammenstellung der besprochenen Vorträge.

I. Vorträge in The Rice Institute, Houston, Texas

1. Hauser, E. A.-Massachusetts Inst. of Technol. **The colloid science of important clay minerals.**
2. Bates, T. F. und J. J. Comer-Pennsylvania State Univ. **Electron microscopy of clay surfaces.**
3. Taggart jr., M. S., W. O. Milligan und H. P. Studer-Oil & Refining Comp. und The Rice Institute. **Electron micrographic studies of clays.**
4. Waser, J.-The Rice Inst. **The scattering of tubular objects.**
5. Sand, L. B. und J. Comer-Standart Oil Comp. und Pennsylvania State Univ. **A study of morphology by electron diffraction.**
6. Keller, W. D., G. A. Kiersch und P. Howell-Univ. of Missouri und Univ. of Arizona. **Argillation of tuff and other silicate rocks expressed in terms of ion transfer.**
7. Weiss, E. J. und R. A. Rowland-Univ. of Texas und Shell Development Comp. **X-ray diffractometer studies of dehydroxylation.**
8. Mielenz, R. C., M. E. King und N. C. Schieltz-US. Bureau of Reclamation. **Effect of exchangeable cation on x-ray diffraction patterns and thermal behaviour of a montmorillonite clay.**
9. Jonas, E. C.-Univ. of Texas. **The reversible dehydroxylation of clay minerals.**
10. Stone, R. L. und R. A. Rowland-Univ. of Texas und Shell Development Comp. **DTA of kaolinite and montmorillonite up to six atmospheres.**
11. Hathaway, J. C.-US. Geological Survey, Beltsville, Md. **Studies of some vermiculite-type clay minerals.**
12. Roy, R. und L. A. Romo-Pennsylvania State Univ. **New data on vermiculite.**
13. Bradley, W. F.-Illinois State Geological Survey. **Structural irregularities in hydrous magnesium silicates.**

14. Martin, R. T.-Massachusetts Inst. of Technology. **Reference chlorite characterization for chlorite identification in soil clays.**
15. Mathers, A. C., S. B. Weed und N. T. Coleman-North Carolina State College. **Exchangeable H- and Al-Ions in acid- and heat treated montmorillonids.**
16. Foster, M. D. - US. Geological Survey. **The relation between composition and swelling in clays.**
17. Nahin, P. G. - Union Oil Co. of California. **Swelling of clay under pressure.**
18. Foster, W. R. und J. G. Savins-Magnolia Petroleum Comp. Dallas, Texas. **Lattice expansion — Rheological behaviour relationships in water — Montmorillonite systems.**
19. Kunze, G. W.-Agricultural & Mechanical College of Texas. **Anomalies associated with the etylene glycol solvation technique used in x-ray diffraction.**
20. Allen, V. T. - Saint Louis Univ. **Relation of porosity and permeability to the origin of diaspore clay.**
21. Whitehouse, G. - Agricultural & Mechanical College of Texas. **Peptization resistance of selected samples of montmorillonitic, illitic and kaoliuitic clays.**
22. Frysinger, G. und H. C. Thomas-Yale Univ. **Determination of exchange capacities of montmorillonites by the chromatographic technique.**
23. Romo, L. A. und R. Roy-Pennsylvania State Univ. **F-OH exchange in layer silicates.**
24. Davis, L. E. - Univ. of Califonia. **Ion pair activities in bentonite suspensions.**
25. Coleman, N. T. und C. McAuliffe-North Carolina State College. **H-Ion catalysis by acid clays.**

II. Vorträge in der Sorbonne, Paris

1. Caillère, S., A. Oberlin und S. Hénin-Paris. **Etude au microscope électronique de quelques silicates obtenus par synthèse à basse température.**
2. Roy, R. Pennsylvania State College. **Systematic syntheses, equilibrium thermal decomposition and phase relations of typical clay minerals.**
3. Caillère, S., S. Hénin und J. Esquevin-Paris. **Transformation expérimentale de certains chlorites ferrifères en nontronite.**
4. Ventriglia, U.-Italien. **La plasticité des argiles.**
5. Hofmann, U.-Darmstadt, **Einfluß der Kristallgestalt auf die kolloiden Eigenschaften des Tons.**
6. Barbier, G.-Frankreich. **Extension des échanges d'ions dans des argiles de sols par alternances et d'humectation.**
7. Greene-Kelly, R.-England. **The structure of some montmorillonite complexes.**
8. Samson, H. R. - England. **Flocculation characteristics of kaolinite clays.**
9. Goldsztaub, S., S. Hénin und R. Wey-Frankreich. **Sur l'adsorption d'ions phosphoriques par les argiles.**
10. Nakahira, M.-Japan. **On the thermal transformation of kaolinite and halloysite.**

Kolloidchemie und Tonminerale

I,1. Die Voraussage, die R. Wegscheider-Wien, im Jahre 1919 machte, daß die Kolloidchemie des Siliciums ein ernsthaft zu nehmendes Gegenstück zur organischen Chemie werden würde, hat sich erfüllt. Kolloidchemische Kenntnisse und Forschungen sind unerläßlich, um die Eigenschaften der Tonminerale verstehen zu können; denn diese beruhen zu einem beträchtlichen Teil auf dem Verhältnis von Volumen und Oberfläche. Das gleiche gilt für die Oberflächeneigenschaften der kolloiden Tonminerale, die in einem beträchtlichen Mißverhältnis zur chemischen Zusammensetzung der Tone stehen.

Teilchengestalt

II,1. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß sich gewisse Mineralien des Systems $SiO_2/Al_2O_3/MgO/H_2O$ aus sehr verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur synthetisieren lassen. Diese wurden jetzt elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Bei p_H 8 entstehen unabhängig vom SiO_2- und MgO-Gehalt Plättchen, die wie zerknittertes Papier aussehen, bei p_H 9 erscheinen sternchenförmige Gebilde, entstanden durch unregelmäßige Überlagerung einzelner Plättchen. Beides sind Montmorillonite. Bei p_H 6 entsteht außer einer amorphen Phase eine stäbchenförmige kristalline, die vermutlich eingerollte Plättchen von Sepiolith sind. Bei Gegenwart von KCl entsteht Glimmer.

I,2. Durch Präparation der Teilchen mittels einer Pt-Aufdampfmethode wird die Röhrchengestalt von Endellit (Halloysit) elektronenmikroskopisch bestätigt.

I,3. Bei Vergrößerung bis zu 132000 zeigen die Halloysit-Minerale außer der Form hohler Stäbchen eine gerollte Struktur, bestehend aus mehreren koaxial konzentrisch eingerollten Plättchen.

I,4. Die Intensitäten der Elektronenbeugungs-Interferenzen der gerollten und stäbchenförmigen Teilchen werden bestimmt.

I,5. Organische Metahalloysit-Komplexe zeigen auf Grund von Elektronenbeugungsaufnahmen die Gitterkonstante c = 10,7 Å, wie sie sonst nur bei Halloysit (Endellit) gefunden wird, während Metahalloysit die Gitterkonstante c = 7,2 Å hat.

Bildung, Synthese

II,2. Durch hydrothermale Synthese bei definierten Druck- und Temperaturbedingungen (bis 900° bzw. 1300 Atm) und Gegenwart bestimmter Fremdionen können verschiedene Schichtgittersilikate synthetisiert werden, insbesondere Minerale der Serpentin-, Kaolinit-, Montmorillonitgruppe, ferner Glimmer und Chlorite. Die Stabilitätsgebiete wurden bestimmt. Bei den Chloriten ergab sich die Existenz zweier isomerer Reihen.

I,6. Die Umwandlung glasiger Arizona-Tuffe in Bentonit wird experimentell verfolgt. H_2O-Angriff und -Aufnahme sind die ersten Umwandlungsschritte. Mg-Ionen und vielleicht auch Fe"-Ionen werden aufgenommen, SiO_2 und Alkalien abgegeben. Als stabil erweist sich Al_2O_3, das bei Gegenwart von Ca- und Mg-Ionen ausflockt.

Vorgänge im Gitter (Entwässerung, Differential-Thermoanalyse, Ionenwanderungen im Gitter, Mineralumwandlung)

II,10. Intensitätsmessungen an den Kaolinit-Reflexionen (001), (020), (060), (021) beim Erhitzen zwischen 570° und 950° zeigten, daß die x- und y-Koordinaten aller Atome, aber auch die y-Koordinaten der Al-Atome sich leicht verändern, während die

y-Koordinaten der O-Atome durch die Erhitzung nur schwer beeinflußt werden. Es wird daraus geschlossen, daß im Metakaolinzustand Si- und Al-Atome leicht in das O-Gerüst einwandern, während die O-Atome nur parallel der b-Achse Bewegungsfreiheit haben. Ähnliche Vorgänge scheinen auch im Halloysit möglich zu sein.

I,7. Die Veränderungen der (001)-Ebene von Tonen und Glimmen, die sich bei der Dehydrierung und Dehydroxylierung durch Erhitzung ergeben, werden mittels einer Spezial-Röntgenapparatur verfolgt.

I,8. Die Abgabe des Hydroxylwassers von Montmorillonit mit einheitlicher Ionenbelegung ist abhängig von der Art des Kations und der thermischen Vorbehandlung des Minerals. Bei 105° getrocknete Proben verlieren oberhalb dieser Temperatur 4,43 bis 5,44% Hydroxylwasser in der Serienreihenfolge $Na < Ca < K = Mg < Li <$ H-Montmorillonit. Bei Proben, die in einer Atmosphäre mit 52% relativer Feuchtigkeit aufbewahrt worden waren, verläuft die Reihenfolge $Na < Mg < Ca < K < H <$ Li-Montmorillonit. Der Verlust an Hydroxylwasser betrug 4,43—5,03%. Wegen der Zersetzung der NH_4-Gruppe ist der Wasserverlust von Ammonium-Montmorillonit am größten.

I,9. Die DTA-Diagramme von wiedergewässerten reinen Montmorilloniten zeigen nicht die erheblichen Variationen, wie sie von den Originalsubstanzen her bekannt sind. Es scheint, daß diese Variationen mehr strukturell als kompositionell bedingt sind, weshalb man annehmen kann, daß in gewissen Montmorilloniten Mischungen der wiedergewässerten und der Originalform vorliegen.

I,10. Mittels der dynamischen Gas-DTA-Apparatur konnte gezeigt werden, daß der endotherme Effekt bei Kaollinit mit steigendem H^2O-Dampfdruck nach höheren Temperaturen hin verschoben wird, während der exotherme Effekt, z. B. bei 6 Atm. bereits bei 900°. erscheint. Bei Montmorillonit ist die Beeinflussung durch den H_2O-Dampfdruck etwas komplizierter: Während die Dehydroxylierungs-Endotherme relativ wenig verschoben wird, rücken die 900°-Exotherme und die Rekristallisations-Exotherme mit steigendem H_2O-Dampfdruck nach niederen Temperaturen zu.

I,11. Messungen der 060-Ebene von Vermiculiten aus Virginia- und Wisconsin-Böden ergaben niedrigere Werte als sie sonst für die trioktaedrischen Vermiculite gefunden werden. Es wird vermutet, daß es sich hier um eine dioktaedrische Vermiculitform handelt, die durch Verwitterung von Glimmer vom Muskovittyp entstanden ist.

I,12. Unter hydrothermalen Bedingungen findet eine teilweise Entwässerung von Vermiculit erst bei 550° statt, und erst bei 650° und 1000 Atmosphären werden nicht aufweitbare Strukturen erhalten. Oberhalb 350° wandelt sich Vermiculit in eine „chloritähnliche" Phase um, so daß Vermiculit innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches als metastabile Phase betrachtet werden muß.

I,13. Betrachtet man die Minerale Chrysotil, Antigorit, Attapulgit, Palygorskit, Sepiolith, Vermiculit, Montmorillonit usw. nach dem Grad der Abweichung ihrer Strukturen von der des Chlorites, so ergibt sich, daß die Übergänge von tetraedrischer zu oktaedrischer Schichtenkoordination streng temperaturabhängig sind gemäß der Bildungstemperaturen dieser Mineralien.

II,3. Obgleich die Umwandlung von Chlorit in Nontronit anscheinend unmöglich ist, gelingt sie doch, wenn man von den Chloriten mit aufweitbarem Gitter („chlorites gonflantes") ausgeht. Diese können dargestellt werden, indem man zwischen die Montmorillonitschichten durch geeignete Behandlung eine Schicht eines zweiwertigen Hydroxydes einfügt. Derartige Chlorite mit aufweitbarem Gitter sind auch in französischen Keuper-Mergeln gefunden worden. Durch Weglösen der Hydroxydschicht gehen sie wieder in Montmorillonit über.

I,14. Aus DTA- und Röntgenuntersuchungen, Basenaustauschverhalten und Glykolzurückhaltung ergibt sich erneut, daß die Fe-armen und die Fe-reichen Chlorite sich verschieden verhalten. Das DTA-Diagramm der ersteren ähnelt dem der Montmorillonite, während die Thuringite ein Kaolinit-ähnliches DTA-Diagramm zeigen.

I,15. Durch Wärmebehandlung geht H-Montmorillonit spontan in Al-Montmorillonit über, ebenfalls H-Beidellit und H-Nontronit. Die Umwandlung verläuft bei 0° sehr träge, bei 100° innerhalb 24 Stunden. Wahrscheinlich wandern Al-Ionen von Gitterpositionen nach Austauschpositionen, wobei oktaedrisch gebundene Al-Ionen rascher als tetraedrisch gebundene wandern.

System Tonmineral/H_2O (Quellung, Gitterweitung, Porosität, Plastizität, Thixotropie, Peptisation)

I,16. Es wird ein Überblick über das Problem der Quellung der Tonminerale in ihrer Abhängigkeit von der Art der Kationenbelegung und ihrer Dissoziation gegeben. Insbesondere bei den Montmorilloniten ist die Quellung abhängig vom isomorphen Ersatz innerhalb der Oktaederschichten (Mg, Fe für Al), in geringerem Maße innerhalb der Tetraederschichten (Al für Si). Obgleich die Hydroglimmer die gleiche Struktur haben wie die Montmorillonite, sind sie doch stark isomorph verändert. Aber da ihre Kationendissoziation geringer ist als bei den ersteren, ist ihre Quellung geringer.

I,17. Bei Versuchen, die Quellung von Wyoming-Bentonit mit Salzlösungen unter Druck (0—10 000 psig) festzustellen, wird so verfahren, daß die mit feinstporigem Porzellan (porcelain) zu gleichen Teilen vermischte Probe innerhalb der Druckapparatur durch eine Porzellanfritte die entsprechende Salzlösung aufsaugen kann. Dabei ergibt sich, daß die Quellung von Wyoming-Bentonit bei Verwendung von NaCl- oder $CaCl_2$-Lösung nur wenig verschieden ist, sie ist eine lineare Funktion des log der angewandten Salzkonzentration.

I,18. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Gitterweitung von Alkali-Montmorilloniten mit Wasser und Salzlösungen, besonders hinsichtlich der verschiedenen Intensitäten der 19.2 Å-Reflexionen von Ca- und Na-Montmorillonit ergeben sich Zusammenhänge mit den rheologischen Eigenschaften dieser Tone, wobei ihr diesbezügliches Verhalten zwischen maximaler Dispersion und Agglomeration mittels eines Couette-Viskosimeters untersucht wurde.

I,19. Anscheinend gibt es Montmorillonite, die nicht wie üblich zwei Schichten Aethylenglykol interkristallin zurückhalten, wenn sie atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt werden. Die dadurch bedingte Änderung der Abstände wird gewöhnlich mit der fälschlichen Annahme gedeutet, daß es sich um „mixed layer-Minerale" handelt.

I,20. Die scheinbare Porosität von Flint-, Böhmit- und Diasportonen ist abhängig von ihrem Al_2O_3-Gehalt derart, daß der Permeabilitätskoeffizient in der Reihenfolge Flint-, Böhmit-, Diasporton zunimmt. Er vergrößert sich also mit fortschreitender Wegführung von SiO_2 bei ihrer Entstehung.

II,4. Als Ausdruck für die Plastizität gilt

$$\frac{\tau^n/\eta^* - (\tau - f)^n/\eta^*}{f/G}$$

wobei τ = Schubspannung, η^* = scheinbare Viskosität, f = Fließgrenze, G = Elastizitätsmodul bei f, n = Konstante, $\eta^* = 1 = \eta$ = Viskosität. Besprochen werden weiter die zur Plastizität führenden chemischen und physikalischen Bedingungen.

II,5. Durch trockenes Mahlen von (Schnaittenbacher) Kaolin wird im wesentlichen der Kristalldurchmesser verkleinert, durch nasses Mahlen wird dagegen vor allem die Dicke der Plättchen vermindert. Dadurch erhöht sich im letzteren Falle sowohl das thixotrope Volumen als auch die Plastizität stärker als im ersteren Falle. Da die Kationen bei Kaolin bevorzugt an den Rändern gebunden sind, wächst die Menge der austauschfähigen Kationen beim trockenen Mahlen stärker als bei nasser Zerkleinerung. Dagegen wächst die Trockenschwindung und die Trockenfestigkeit beim nassen Mahlen stärker als beim trockenen, weil die Biegsamkeit der Plättchen mit der Verringerung ihrer Dicke zunimmt.

I,21. Bei der Prüfung des Peptisationswiderstandes von Montmorillonit gegenüber verschiedenen alkalischen Peptisationsmitteln ergab sich, daß die Dispersion von Tonmineralien abhängig ist von der Konzentration des Dispersionsmittels derart, daß es eine spezifische Konzentration gibt, bei der ein Dispersionsmaximum eintritt, worauf bei weiterer Konzentrationserhöhung Flockung erfolgt.

Ionenaustausch, Ionenaktivität, Adsorption, Katalyse

I,22. Aus einem Vergleich verschiedener Methoden der Bestimmung der Basenaustauschkapazität von Montmorillonit, Nontronit und Attapulgit glauben Verff. zu erkennen, daß die meisten von ihnen keine eindeutigen Ergebnisse liefern, daß dies aber der Fall ist, wenn man eine der chromatographischen Methode ähnliche Versuchsanordnung verwendet. Als Austauschflüssigkeit dient CsCl-Lösung, die mit radioaktivem Cs^{137} versetzt ist.

II,6. Mit Hilfe des isotropen $^{32}PO_4$-Ions ist es möglich, die Wanderung des K-Ions von austauschbaren in nicht austauschbare Positionen zu verfolgen, die beim abwechselnden Trocknen und Wiederwässern reversibel vor sich gehen.

I,23. Der Austausch von OH-Ionen im Gitter von Böhmit, Diaspor, Kaolinit, Chrysotil, Muskowit usw. gegen F-Ion bei 3-monatiger Einwirkung neutraler Fluoridlösungen ist weder vom Kationengehalt noch vom Strukturtypus des Minerals abhängig. Der Nachweis von $Na_3Al\,F_6$ in den Reaktionsprodukten zeigt, daß Nebenreaktionen auftreten. Der Austausch von F' gegen OH' in F-Phlogopiten mit Wasser bei 400° oder mit KOH bei Zimmertemperatur ist sehr gering. Bei höheren Temperaturen und Drucken bildet sich mit KOH eine neue kristalline glimmerartige Schichtgitterphase.

I,24. Mittels elektrometrischer Konzentrationsketten wird die thermodynamische Ionenpaar-Aktivität von kationengesättigten Bentonitsuspensionen bestimmt, indem der Bentonit-Suspension gleichioniges Chlorid verschiedener Konzentration zugegeben wird. Als Konzentrationskette diente z. B.:

Ag/AgCl/0,001 n KCl/Amberplex-C-1-Kationenaustauscher/0,001 n KCl + K-Ton/AgCl/Ag

Es ergab sich eine „lyotrope Reihe" von Aktivitätskoeffizienten, die jedoch im Gegensatz zu den gewöhnlichen lyotropen Reihen ein Aktivitätsminimum bei Li bzw. Mg, ein Maximum bei K, Rb, Cs bzw. Ca, Sr zeigen.

II,7. Bei Sorptionskomplexen von Montmorillonit mit aromatischen Verbindungen existieren 2 Orientierungen: Bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen liegt die Ringebene der adsorbierten Molekel parallel zur Silikat-Schichtebene, bei hohen Oberflächenkonzentrationen jedoch senkrecht dazu. In den weiteren Ausführungen werden dann noch eingehendere Mitteilungen darüber gemacht, zwischen welchen Atomen der organischen Molekeln und der Silikatoberfläche adsorptive Bindung erfolgt.

II,8. Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der mineralogischen Konstitution, den Flokkungseigenschaften und der Adsorptionsfähigkeit für negativ geladene Staube (anionic dyes) ergaben, daß diese vor allem an den positiv geladenen, senkrecht zur Basisebene stehenden Flächen des Kaolinitkristalls elektrostatisch angelagert werden. Hieraus ergeben sich neue Anschauungen über die Verteilung der elektrischen Ladungen an Kaolinitoberflächen.

II,9. Die Adsorption von PO_4-Ionen an mineralogisch definierte Tonminerale findet nur bei p_H 3-6 statt mit einem Maximum bei p_H4. Das PO_4-Ion tritt nicht in die interkristallinen Räume ein, da die Quellungseigenschaften sich nicht ändern. Die Adsorption erfolgt lediglich an die Al-Ionen der Mineraloberfläche, denn durch Blockieren der Al-Ionen mit F oder Aluminon kann die PO_4-Adsorption verhindert werden. In fast neutralem Medium bilden PO_4-Ionen mit Ca-Montmorillonit Adsorptionsverbindungen, die dem Hydroxylapatit sehr ähnlich sind, ohne daß aber die charakteristischen Eigenschaften des Montmorillonites geändert werden.

I,25. Der katalytische Effekt von H-Tonen auf die Rohrzucker-Inversion und die Acetylacetat-Hydrolyse ist abhängig von der H'-Konzentration des Systems. Elektrodialysierter oder mit $<$ 0,1 n HCl behandelte Tone sind weitgehend Al'''-gesättigt und wirken nur schwach; dagegen sind H'-gesättigte Tone (Behandlung mit kalter 1 n HCl) starke Katalysatoren.

Bücherbesprechungen

Elektrolyte. Von H. Falkenhagen-Rostock. 2. Auflage. XI, 263 Seiten mit 94 Abbildungen. (Stuttgart 1953, S. Hirzel Verlag). Preis: DM 15,60.

Die zweite Auflage der vorliegenden Monographie über Elektrolyte hat Verf. seinem Lehrer P. Debye zum 70. Geburtstag gewidmet. Die Theorie der Elektrolyte, insbesondere der starken Elektrolyte, ist ja eines der Gebiete, mit dem Debyes Namen maßgeblich verbunden ist. Aber auch E. Hückel und der Verf. dieses vorliegenden Buches sind bis in die neueste Zeit an diesen Entwicklungen wesentlich beteiligt. Die Fortschritte auf diesem Gebiet, theoretisch wie experimentell, ließen schon länger eine Neuauflage dringend erwünscht erscheinen. Im Vorwort wird betont, daß „die inzwischen eingetretene Klärung vieler der seinerzeit offenen Fragen nun

eine Darstellung von einheitlicherem und geschlossenerem Standpunkt aus erlaubt". Dazu war es, um den Umfang nicht wesentlich zu vergrößern, notwendig, die Beschreibung der experimentellen Methoden herauszulassen. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Beziehung zur Theorie wurde dagegen erweitert.

In allerletzter Zeit entwickelte sich auf der Basis halb empirischer Ansätze von Wicke-Eigen eine theoretische Erweiterung auf höhere Konzentrationen. Die Grenzgesetzte der Theorie der starken Elektrolyte sind ja leider auf sehr kleine Konzentrationen beschränkt. Verf. mit seinen Mitarbeitern Kelbg und Leist hat an der theoretischen Ausarbeitung der Wicke-Eigenschen Ansätze maßgebenden Anteil. Nun werden (nach Erscheinen des Buches) von Seiten E. Hückels und seinem Mitarbeiter Krafft gegen diese neue Theorie Einwände erhoben. Den Ausgang dieser Auseinandersetzung kann sicher nur ein enger Kreis sachlich verfolgen. Aber selbst wenn diese Bedenken zurecht bestehen, würde nur das auf den Seiten 212 bis Seite 237 im Buch Gebrachte betroffen werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß eine für die Behandlung von Mischungen neu entwickelte Matrizentheorie von Onsager/Fuoss, die der Verf. neu aufgenommen hat, eine weitere und andere Möglichkeit zur theoretischen Fassung höherer Konzentrationen ermöglichen dürfte.

Wenig ist noch über nichtwäßrige Elektrolytlösungen bekannt. Dagegen fällt auf, daß über die heute so modernen Polyelektrolyte, über die neuerdings schon eine ziemlich umfangreiche Literatur existiert, leider nichts gesagt wird. Vielleicht liegt dies daran, daß dem Verf. das Verfolgen der angelsächsischen Literatur leider durch den schwierigen Austausch nicht ausreichend möglich war. Eine ausführliche Ergänzung in der Richtung wäre für eine nächste Auflage unbedingt erwünscht.

Es seien noch einige Bemerkungen erlaubt, die genau so die erste Auflage betreffen. So bedauert Rezens., daß bei der Theorie der Viskosität nur die Endformeln angegeben sind, nicht deren Gewinnung aus der im Strömungsgradienten erfolgenden Verzerrung der Ionenwolke. Die Rechnungen sind sicher notwendigerweise schwierig und unübersichtlich, doch ist die Originalarbeit des Verf. aus den Jahren 1929—1932 schwer lesbar, und vielleicht wäre hier eine nochmalige Darstellung der Hauptpunkte der Ableitung tunlich gewesen. Im Hinblick auf die Entwicklung der „Theorie der irreversiblen Prozesse" und der sich damit anbahnenden Aufdeckung von Zusammenhängen zwischen Thermodynamik und irreversiblen Prozessen, unmittelbar benachbart zu Gleichgewichten, sind dies heute immer stärker interessierende Betrachtungen.

Das Buch von Falkenhagen ist an sich nicht leicht lesbar. Im Vergleich hierzu vermag der mathematisch weniger Geschulte die Grundgedanken der Theorie nach Meinung des Rezens. leichter z. B. aus dem Buch „Elektrochemie" von Kortüm zu ersehen. Wäre es nicht angebracht, Abbildungen wie Fig. 11 für die Ionenwolke in anderer Weise zu bringen, so nämlich, daß von vornherein daran erinnert wird, jede Ordnung in starken Elektrolyten muß so beschaffen sein, daß jedes Ion Zentralion ist. Bei Fig. 11 wird der normale Leser leicht diesen Hauptpunkt vergessen. Es ist ja dieser Ordnungstyp, der auch in der Struktur von Dipolflüssigkeiten unter dem Stichwort „Dipolsphäre" eine zeitlang behandelt wurde und eine wichtige Rolle bei der Vorstellung solcher „Strukturen auf Gegenseitigkeit" spielt, gerade die Ursache dafür, daß die Dinge mathematisch schwer zu fassen sind, man muß nämlich, wie auch Kortüm kurz zeigt, verstehen, wieso diese Anordnung der Ionen in einer starken Elektrolytlösung nicht einfach ein geometrisch aufgeweitetes mittleres kubisches Gitter ist (Ghosh). Erst das „gemäß der Ionenwolke" erfolgende Verzerren dieses Gitters durch die Coulombkräfte führt zu den Quadratwurzelgesetzen.

Vielleicht sind aber diese Bemerkungen nur ein typischer Wunsch des zu sehr an Anschaulichkeit hängenden Rezens., und für den Theoretiker nicht nur unverständlich, sondern von ihm als gefährlich anzusehen. Rezens. muß übrigens hierbei an ein Gespräch zwischen Fredenhagen und ihm aus dem Jahre 1934 denken, in dem ersterer die gewagte Behauptung aufstellte, daß die Debyesche Theorie kein wünschenswerter Ausgangspunkt zur Erforschung der Elektrolyte, insbesondere der starken sei: „Der richtige Ausgangspunkt sei die Behandlung großer und größter Konzentrationen und von Lösungen nichtwäßriger Art in Lösungsmitteln höchster DK, in Flußsäure, Blausäure usw." Dieser Behauptung schließt sich der Rezens. aber nicht an.

So stellen also die letzteren Bemerkungen nur einen kurzen, persönlichen Standpunkt des Rezens. dar, sie ändern daher in keiner Weise das Urteil, daß diese 2. Auflage des Standardwerks über starke Elektrolyte allgemein zu begrüßen ist und einen wichtigen Markstein in der Weiterentwicklung dieses Gebietes darstellt. Der Verlag Hirzel sorgte für gute Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Physicochemical Calculations. Von E. A. Guggenheim und J. E. Prue. 535 S., 90 Abb. (Amsterdam 1955, North Holland Publishing Co.) Preis: hfl 26.50 (53 s.)

Die Autoren haben die Notwendigkeit empfunden, physikalisch-chemische Lehrbücher zu ergänzen durch eine Sammlung von Material, an dem man durch praktische Analyse und Korrelation experimenteller Daten volles Verständnis und Beherrschung der allgemeinen Beziehungen erlangen kann.

Es werden nur Beispiele behandelt, die publizierten Arbeiten entnommen sind. Dabei haben sich die Autoren bemüht, möglichst alle Teilgebiete unseres Faches zu berücksichtigen, in insgesamt 171 Aufgaben.

Die Weite des gesteckten Programms geht aus den Titeln der Unterabschnitte hervor: Atom- und Molekulargewichte; Loschmidt'sche Zahl; Molekülgeschwindigkeiten; Interatomare Abstände; Trägheitsmomente; Charakteristische Frequenzen; Elektrische Momente und Polarisierbarkeiten; Energien und Enthalpien; Entropien; Wärmekapazitäten; Zustandsgleichung; Mischungen von Nicht-Elektrolyten; Elektrolytlösungen; Leitfähigkeit und Diffusion von Elektrolyten; Gasgleichgewichte; Gleichgewichte unter Beteiligung von Festkörpern; Lösungsgleichgewichte; Säure-Basen-Gleichgewichte; Allgemeine Elektrolyt-Gleichgewichte; Festkörper-Grenzflächen; Flüssigkeits-Grenzflächen; Gaskinetik; Lösungskinetik; Radioaktivität.

Der Abschnitt Loschmidt'sche Zahl enthält zehn Einzelaufgaben, es gibt fünf Aufgaben über Interatomare Abstände und fünf weitere über Trägheitsmomente. Kolloidchemie tritt nicht als getrennter Abschnitt auf, an interessierenden Einzelaufgaben erwähnen wir: Ultrazentrifuge; Osmotischer Druck; Verteilung im Schwerefeld; Brown'sche Bewegung;

Dampfdruck von Polymer-Lösungen; Langmuir-Isotherme; Adsorption aus Oberflächenspannung; Gibbs'sche Formel (Adsorption an Flüssigkeits-Oberflächen); Kondensationspolymerisation; Radikalpolymerisation. Das Buch stellt Ansprüche an den Leser, ermöglicht ihm aber überall eine weitergehende Orientierung durch Angabe der Originalliteratur.

Das Buch wird nicht nur dem Lehrenden und Studierenden des Faches von Nutzen sein, sondern jedem, der sich in irgend ein Gebiet der Physikalischen Chemie einarbeiten und die Probleme wirklich selbst durchrechnen will.

W. Jost (Göttingen)

Chemische Technik in USA. Bericht einer europäischen Studiengruppe. (Heft 23 des Rationalisierungs-Kuratoriums der Deutschen Wirtschaft, RKW-Auslandsdienst) 84 Seiten mit 54 Abb. und 13 Tafeln. (München 1954, Carl Hanser Verlag).

Das 23. Heft des Rationalisierungs-Kuratoriums der Deutschen Wirtschaft, RKW-Auslandsdienst, liegt vor. Es beinhaltet den Bericht einer europäischen Studiengruppe, der von Herrn Prof. Dr. S. G. Terjesen, Trondheim, Norwegen, zusammengestellt, von der OEEC zur Veröffentlichung freigegeben und von Herrn Prof. Dr. O. Fuchs übersetzt ist. Es werden die Ergebnisse einer einmonatigen Studienreise durch die chemische und Apparatebauindustrie der USA im Jahre 1950 wiedergegeben. Es ist sehr zu begrüßen, daß die Studiengruppe sich eingehend mit dem für die Weiterentwicklung der europäischen chemischen Industrie so besonders wichtigen Berufsstand des amerikanischen Chemieingenieurs bzw. des chemischen Technologen, dessen Ausbildung, Einsatz und Funktion im Betrieb, beschäftigt hat. Besonderer Dank gebührt in diesem Zusammenhang Herrn Prof. Olaf A. Hougen, Madison, Wisconsin, der seine umfassenden Kenntnisse und Erfahrungen in entgegenkommender Weise bereitwilligst zur Verfügung stellte. Die Rückschlüsse aus diesen Erkenntnissen dürften für Industrie und Hochschule von größtem Interesse sein. Das gleiche gilt für die Abhandlung von Fragen der Organisation, Spezialisierung, Normung und die Beschreibung von Versuchstechnik und Arbeitsverfahren in der amerikanischen chemischen Industrie. Weniger eindrucksvoll ist die Zusammenstellung von Betriebsverfahren, die mit geringen Ausnahmen schon seit mehreren Jahren in den USA zum Stande der Technik gehören, obwohl diese z. T. noch keinen Eingang in Europa gefunden haben und in Einzelfällen wegen der besonderen Lage der Verhältnisse auch nicht ohne Modifikation übernommen werden können. Diese Einschränkung soll jedoch das Verdienst des Kuratoriums nicht schmälern, diesen Bericht einem weiteren Kreise von Interessenten in Deutschland zugänglich gemacht zu haben. Es wäre zu wünschen, dem vorliegenden Heft einen Bericht neueren Datums unter Beteiligung deutscher Fachleute folgen lassen zu können.

R. Klar (Frankfurt a. M.)

Handbook of Textile Fibers (Handbuch der Textilfasern). Von N. Harris-Washington, D. C. 356 Seiten mit 240 Abb. und 400 Tabellen (Washington, D. C. 1954, Harris Research Laboratories, Inc.). Preis: geb. $ 125,—.

Was das Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans-Lax oder das Physikalisch-chemische Taschenbuch von Staude für den Chemiker und Physiker sind, ist etwa das „Handbook of Textile Fibers" von Harris für den Textilfachmann. Es ist eine ausführliche Sammlung der während der Zeit nach dem zweiten Weltkrieg angefallenen textilmechanischen, chemischen, elektrischen, optischen, thermischen und sonstigen physikalischen Daten (auch das Verhalten gegenüber Mikroorganismen und Insekten ist berücksichtigt) sämtlicher Faserarten, der natürlichen wie der synthetischen und ist das Ergebnis der Gemeinschaftsarbeit einer Reihe amerikanischer Fachleute mit wohlbekanntem Namen wie Ch. W. Hock, J. A. Howsmon, A. M. Sookne und A. M. Schwartz, um neben dem Herausgeber nur einige zu nennen. Von den im deutschen Sprachgebiet bestens bekannten Tabellen von P. A. Koch unterscheidet sich das Harrissche Buch durch die weniger straffe Anordnung, d. h. die Tabellen. Diagramme usw. werden bei Harris mehr in Anlehnung an das Original gebracht, was zwar einen gewissen Verlust an Übersichtlichkeit zur Folge hat, dafür aber die Bedeutung und Verläßlichkeit der Daten besser zu beurteilen gestattet. Von besonderem Wert ist das Verzeichnis der Textilfachausdrücke und (auch seltener) Definitionen. Wer weiß, wie viel Mühe, Zeit und Geld die Beschaffung auch nur einzelner in diesem Werk enthaltener Daten oft kostet, für den ist es keine Frage, ob sich die Anschaffung des Buchs lohnt, dessen Preis übrigens, angesichts der ausgezeichneten Photos (dies gilt besonders auch für die Röntgendiagramme) und der hervorragenden Ausstattung als durchaus mäßig zu bezeichnen ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Werkstoffkunde der elektrotechnischen Isolierstoffe. Von H. Stäger-Zürich. 2. Aufl. VI, 470 Seiten mit 318 Textabb. und 130 Tabellen. (Berlin 1955, Gebr. Borntraeger) Preis: DM 75,—

Die Einteilung des Buches ist nach dem Aggregatzustand der Isolierstoffe vorgenommen worden, also gasförmige, flüssige und feste Isolierstoffe. Die Vielfalt der Stoffe und Erscheinungen steigert sich in derselben Reihenfolge und die Elektrotechnik verfügt heute über eine verwirrend große Anzahl von Isolierstoffen, was besonders stark bei den festen Stoffen zum Ausdruck kommt und praktisch dahin führt, daß der reine Anwender der Isolierstoffe sich in der Vielfalt der angebotenen Stoffe nicht mehr auskennt. Das Buch wendet sich deshalb an den Elektrotechniker und Anwender der elektrotechnischen Isolierstoffe und will ihn in breitem Rahmen bekannt machen mit der Werkstoffkunde dieser Isolierstoffe, im wesentlichen also mit dem chemischen und physikalischen Aufbau und den daraus sich ergebenden Erscheinungen. Es ist klar, daß dem beschränkten Umfang des Buches entsprechend nur Übersichten über einzelne Stoffklassen gegeben werden können, die aber ohne Ausnahme gut durchgeführt sind und jeweils am Schluß eine Literaturübersicht bringen, die ein tieferes Eindringen in spezielle Probleme ermöglicht.

Das Buch erschien 1944 in erster Auflage, konnte jedoch bei den damaligen Zeitumständen keine weite Verbreitung finden. Die jetzige neubearbeitete Auflage hat vor allem auf dem Gebiet der Kunststoffe wesentliche Erweiterungen erfahren, da hier in den zwischenliegenden 11 Jahren neuartige Stoffe entwickelt wurden, die gerade auf dem Isolierstoffgebiet von größtem Interesse sind und die in den verschiedenen Kapiteln mehrfach behandelt werden.

Dem Buch ist in den Kreisen der Elektrotechnik weite Verbreitung zu wünschen, da Fehlanwendungen und falsche Anforderungen nur vermieden werden können und neue konstruktive Lösungen nur gefunden werden können durch möglichst weit-

gehende Werkstoffkenntnis. Dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern ist dafür zu danken, daß sie es ermöglichten, die heterogenen Gebiete in einem einzigen Buch zusammenzufassen, womit eine oft mühsame Suche nach den einzelnen Sachgebieten vermieden wird.

F. Würstlin (Ludwigshafen a. Rh.)

Energieversorgung in Chemiebetrieben. Von R. Quack-Düsseldorf. 68 Seiten mit 11 Abb. und 5 Tabellen (München 1954, Carl Hanser Verlag). Preis: kart. DM 4,80.

Das Erscheinen der vorliegenden Monographie aus der Feder eines der größten Kenner des Gebietes der Energieversorgung von Chemiebetrieben und der damit verbundenen Problematik muß besonders begrüßt werden. Gerade im Hinblick auf die z. Zt. dringend erforderliche Rationalisierung und Modernisierung unserer chemischen Produktion ist das Studium der Zusammenhänge zwischen Versorgung mit elektrischer und Heizenergie, Druckluft, Kälte, Antriebsenergie für Kompressions- und Vakuumaggregate mit den Arbeitsmethoden der einzelnen Betriebe eines chemischen Werkes von vordringlicher Bedeutung. Alle diese Fragen sind eingehend und klar behandelt; die Gliederung des weiten Gebietes ist übersichtlich, wobei auch Randgebiete gebührend berücksichtigt sind. Der Einbau von Bildern und Tabellen in den Text ist geschickt durchgeführt. Fragen der Wirtschaftlichkeit sind bis in Einzelheiten abgehandelt. Der Hinweis auf häufig vorkommende Mängel in Energiebetrieben als Ergebnis einer Überprüfung zahlreicher Großanlagen sollte sehr zu denken geben.

Das Buch kann Ingenieuren und Chemikern an Hochschulen und in der Praxis wärmstens empfohlen werden.

R. Klar (Frankfurt a. M.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Schrauzer, G. N.-München, **Ermittlung des Ionencharakters mit Hilfe der Stabilitätsquotiententheorie.** (Naturwiss. **42,** 43, 1955). (1/2 S.)

Den Ionencharakter chemischer Bindungen und ihr Diplomoment erlaubt die Theorie wiederzugeben, wenn der Elektronegativitätsausgleich bei Bildung der Verbindung angenommen wird; der experimentelle Beleg stimmt gut überein. — Vgl. auch die Bestimmung des Ionencharakters bei Bindung im $LiBH_4$ ebendort S. 43 f.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Falkenhagen, H. und M. Leist-Rostock, **Zur Leitfähigkeitstheorie starker Elektrolyte im höheren Konzentrationsgebiet.** (Naturwiss. **41,** 570, 1954). (3/4 S.)

Die entwickelte Theorie, bei der Ionen nicht mehr als Punktladungen, sondern Teilchen mit endlichem Durchmesser betrachtet und die Ionenverteilungsfunktion ebenfalls das endliche Eigenvolumen berücksichtigt, wird jetzt durch exakte Formulierung der Randbedingung und Einführung einer Viscositätskorrektur für vollständig dissoziierte Elektrolyte bis zur Sättigungskonzentration erweitert und ist auch auf andere Lösungsmittel anwendbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Netter, H. und H.-D. Ohlenbusch-Kiel, **Quantitative Behandlung der elektrostatischen Einflüsse bei der Adsorption geladener Teilchen.** (Naturwiss. **41,** 570, 1954). (1/2 S.)

Berechnung der Adsorption höherer Fettsäuren an der Grenzfläche zwischen einer wäßrigen und einer flüssigen lipoiden Phase, wobei von der Verteilungsfunktion nach Eigen und Wicke ausgegangen, die Poissonsche Gleichung unter speziellen Randbedingungen integriert und die Adsorption zweier Stoffe (ungeladener Molekeln und Säure-Anionen) überlegt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Finkelnburg, W., und W. Humbach-Erlangen, **Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen.** (Naturwiss. **42,** 35, 1955). (3 S.)

Die verbesserte Bestimmungsmethode benutzt die drei weitgehend voneinander unabhängigen Extrapolationen längs der isoelektronischen Folgen, der Gruppen des periodischen Systems und der aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen. Die rechnerischen Ergebnisse für alle Atome werden mit Fehlerschätzungen tabelliert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Guinand, S. und J. Tonnelat-Paris, **Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière. III. La mésure expérimentale du rapport de rayleigh** (Über die experimentelle Untersuchung makromolekularer Lösungen durch Lichtstreuung. III. Die experimentelle Messung des Rayleigh-Verhältnisses). (J. Chem. Phys. **51,** 539, 1954). (8 1/2 S.)

Die in der Praxis zur Bestimmung des Rayleigh-Verhältnisses angewandten mathematischen Beziehungen werden aufgeführt und die einzelnen, darin enthaltenen Größen diskutiert. Nach Berücksichtigung der, durch die apparative Anordnung bedingten Korrekturglieder für den einfallenden und den gestreuten Lichtstrahl wird die Absolutstreuung des Benzols behandelt. Es wird dazu eine Übersicht über die für $\lambda = 4358$ Å bei 25° in 13 verschiedenen Publikationen angegebenen Absolutwerte gegeben. Die Autoren der vorliegenden Arbeit schließen daraus: Diese starke Streuung der Werte kann nicht durch die Vernachlässigung von Korrekturgliedern bedingt sein, auch nicht auf systematische Fehler. Eine Kontrolle der Meßwerte durch die theoretischen Formeln spricht mehr für den niedrigeren Wert. Auf Grund der starken Widersprüche aber erscheint die Bestimmung absoluter Molekulargewichte durch Lichtstreuungsmessungen unmöglich zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Roe, Ch. und P. D. Brass (Letter to the Editor), **Interfacial Tensions from the Swelling of Latex Particles** (Grenzflächenspannungen aus dem Anschwellen von Latex-Teilchen). (J. Coll. Sci. **9**, 602, 1954). (1⅓ S.)

Die Autoren führen eigene Messungen der Grenzflächenspannungen zwischen Toluol und K-Lauratlösungen, nach verschiedenen Methoden durchgeführt, an, um zu zeigen, daß die Ringmethode bei Messungen gegen wäßrige Lösungen unzuverlässig ist. Dadurch werden Bedenken gegen die Schlußfolgerungen von Morton, Kaizerman und Altier, J. Coll. Sci. 9, 300 (1954), vorgebracht. In jener Arbeit wurde behauptet, daß die tatsächliche Grenzflächenspannung eines gequollenen Latexteilchens gegen die es umgebende Seifenlösung viel geringer sei, als die Spannung an einer ebenen Grenzfläche, die Phasen der gleichen Zusammensetzung trennt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Thomas, J. G. N. und J. H. Schulman-Cambridge, **Metal Ion-Monolayer Interactions. The Effect of Uranyl Nitrate on Myristic Acid Monolayers** (Wechselwirkung zwischen Metallionen und monomolekularen Schichten. Der Einfluß von Uranylnitrat auf Monoschichten von Myristinsäure). (Trans. Far. Soc. **50,** 1128, 1954). (3 S.)

Die π, A-Kurven (π = Spreitungsdruck, A = Fläche pro Molekül) von Myristinsäure auf m/2000 $UO_2(NO_3)_2$ wurden im p_H-Bereich von 3,0 bis 4,25 untersucht. Mit steigendem p_H nimmt der beim Übergangspunkt zwischen flüssig-gedehntem und flüssig-kondensiertem Film herrschende Druck sowie die intermolekulare Anziehung im Bereich der flüssig-gedehnten Filme zu. Oberhalb p_H 3,9 werden nur noch flüssig-kondensierte Filme erhalten. Zur Erklärung wird eine Bildung von Seifen mit dem Uranylion und dessen Hydrolyseprodukten angenommen. Es ergeben sich Beziehungen zur Flotation von Pechblende.

H. Lange (Düsseldorf)

Thomas, J. G. N. und J. H. Schulman-Cambridge, **Metal Ion-Monolayer Interactions. The Effects of Metal Ion Concentration and Buffer Salts on Fatty Acid Monolayers** (Wechselwirkung zwischen Metallionen und monomolekularen Schichten. Der Einfluß der Metallionenkonzentration und von Puffersalzen auf Monoschichten von Fettsäuren). (Trans. Far. Soc. **50,** 1139, 1954). (8 S.)

Der Spreitungsdruck monomolekularer Schichten von Myristinsäure als Funktion der Fläche pro Molekül wurde auf Lösungen von $FeCl_3$ und $CuSO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen und p_H-Werten untersucht. Aus der Abhängigkeit des Druckes, bei dem der Übergang vom gedehnten in den kondensierten Zustand eintritt, von der Konzentration und vom p_H-Wert des Substrates wird geschlossen, daß die Wechselwirkung zwischen der Monoschicht und den Metallionen in der Bildung von undissoziierter Seife besteht. Auf $CuSO_4$-Lösungen mit Karbonatpuffer findet eine Wechselwirkung zwischen komplexen Kupferkarbonationen und dem Myristinsäurefilm statt. Ein Einfluß der Sättigung der Lösung mit CO_2 deutet darauf hin, daß in diesem Fall der p_H-Wert in der Oberfläche größer ist als innerhalb der Lösung, was auf ein langsames Entweichen von CO_2 in die Luft zurückgeführt wird. Die Bildung von komplexen Kupferseifen wird durch chemische Analyse der vom Substrat abgetrennten Filme bestätigt.

H. Lange (Düsseldorf)

Thomas, J. G. N. und J. H. Schulman-Cambridge, **Metal Ion-Monolayer Interactions. Monolayers of Sodium Cetyl Sulphate and their Interaction with Polyvalent Metal Ions** (Wechselwirkung zwischen Metallionen und monomolekularen Schichten. Monoschichten von Natriumcetylsulfat und ihre Wechselwirkung mit mehrwertigen Metallionen). (Trans. Far. Soc. **50,** 1131, 1954). (8½ S.)

Der Spreitungsdruck monomolekularer Schichten von Natriumcetylsulfat als Funktion der Fläche pro Molekül wurde auf Substraten mit verschiedenen Ionenstärken und p_H-Werten gemessen. Die Filme sind auf sauren Lösungen stärker gedehnt als auf neutralen oder alkalischen. Dies wird damit erklärt, daß bei ionisierten Filmen, wie sie bei höheren p_H-Werten vorliegen, eine elektrostatische Anziehung durch Eindringen von Gegenionen in den Film stattfindet, und daß durch die Ionisierung die Wasserstoffbrückenbindung mit Wassermolekülen verstärkt wird.

Enthält das Substrat $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ oder $CuSO_4$, so tritt oberhalb eines bestimmten p_H-Wertes eine Verfestigung des Filmes ein. Dies wird mit einer Wasserstoffbrückenbindung durch komplexe hydroxylhaltige Ionen erklärt. Auf $CaCl_2$-Lösungen ist keine Verfestigung zu beobachten.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Hauser, E. A.-Cambridge Mass., **Morphologische Studien an Naturkautschuk und Synthesekautschukregenerate.** (Kautschuk u. Gummi **7,** WT 285, 1954). (3¼ S.)

Dispergiert man ein Kautschukregenerat zu einer 1%o Benzol- oder Toluaollösung, überträgt sie auf ein feines Drahtnetz und stellt Mikrophotos von einer Masche her, so kann man aus der Struktur des sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildenden Filmes bzw. Fäden auf die Natur des gelösten Kautschuks sowie seiner Molekulargewichtsverteilung schließen. Eine Anzahl von Photos verdeutlichen das Ergebnis.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hauser, E. A.-Cambridge Mass., **Morphological Studies of Silicone Rubbers** (Morphologische Studien an Siliconkautschuk). (Rubber Age **38,** 74, 1954) (3 S.)

Das gleiche Verfahren (s. vorst. Ref.) wird auf Silikonkautschuk angewandt. Es zeigt sich, daß der elastische Silikonkautschuk sich ähnlich dem unvulkanisierten Naturkautschuk verhält. Lacksilicone ergeben durchsichtige Filme und schnüren sich nicht in Fäden ein.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Kratohvil, J. und B. Tezak-Zagreb, **Methorics of the Precipitation Processes. XI. The Complex Solubility of Silver Halides and Silver Thiocyanate in Mixed Solvents** (Methorik der Fällungsprozesse. XI. Die Komplex-Löslichkeit von Silberhalogeniden und Silber-thiocyanat in Lösungsmittelgemischen). (Arhiv za Kemiju **26,** 243, 1954). (13½ S.)

Die Komplex-Löslichkeit von AgCl, AgBr, AgJ und AgCNS in Halogenid- oder Thiocyanatlösungen in iso-elektrischen Gemischen von Wasser-Methanol, Wasser Äthanol und Wasser-Aceton wurde bestimmt. Im Vergleich zu den Verhältnissen in Wasser stieg die Komplexlöslichkeit dieser Niederschläge mit steigender Konzentration der organischen Komponente in den Lösungen an. Während sie in den alkoholischen Mischungen ziemlich gleich war, hatte sie aber im Wasser-Aceton-Gemisch einen wesentlich höheren Wert. Die Beträge der Ionenlöslichkeiten bei verschiedenen Dielektrizitätskonstanten, wie sie zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der vorliegenden Komplexarten erforderlich waren, erhielt man aus der Beziehung von Ricci und Davis. Durch eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums wurde eine Zunahme der Stabilität der Komplexe erreicht. Es wird hier versucht, die in Lösungen mit gleicher Dielektrizitätskonstanten, aber verschiedener Zusammensetzung (Wasser-Alkohol- gegenüber Wasser-Aceton-Mischungen) beobachteten Differenzen durch die Änderung in der Ionen-Dipol-Bindung (Lösungsmittelmolekül) zu erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roy H. B.-Calcutta, **Molecular State of Benzylcellulose Solution** (Molekülzustand von Benzylcellulose-Lösung). (J. Ind. Chem. Soc. 31, 485, 1954). (10 S.)

Durch Messung des osmotischen Druckes und der „intrinsic" Viskosität bei verschiedenen Temperaturen werden die Knäuelung von Benzylcellulose-Molekülen in verdünnter Chloroform-Lösung und ihre Assoziation in verdünnter Lösung mit Äthylacetat untersucht. Geringer Zusatz von Äthylalkohol zu den Lösungsmitteln verringert die gegenseitige Anziehung der Äthermoleküle, was durch Solvatation der freien Hydroxylgruppen der letzteren bedingt ist. Ferner wurde versucht, die Biegsamkeit der Benzyläther-Moleküle mit relativ hohem Molekulargewicht nachzuweisen durch Messung des Achsenverhältnisses der gelösten Teilchen. Der Autor kommt zu dem Schluß, daß das osmotische und das viskosimetrische Verhalten der Lösung einer nicht-fraktionierten Probe von Benzylcellulose, in der sich Moleküle aller Größen finden, bestimmt wird durch die Biegsamkeit der relativ hochmolekularen Ätherketten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Pohl, E. und W. Seefelder-Innsbruck, **Ein Gerät zur Sichtbarmachung und Registrierung der Quellkörper in Viskose.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 22, 1955). (2½ S.)

Es wird eine Apparatur zur Bestimmung der ungelösten (nur gequollenen) Partikel in einer Viskose bestrieben, die die Filter verstopfen und die Verarbeitung sehr erschweren. Man läßt die Viskose aus einem schmalen Schlitz in Form eines Films austreten; dieser Film wird durch die gequollenen Partikel linsenförmig verdickt, sodaß durch den Film hindurchgehendes Licht wie durch eine Linse abgelenkt wird. Eine photoelektrische Registriervorrichtung wird so angeordnet, daß nur bei Durchgang einer gelartigen Partikel eine Registrierung erfolgt; dieser Effekt wird schärfer erfaßt, wenn man gefiltertes z. B. durch ein Rotfilter gegangenes Licht benutzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Basu, S. und A. K. Sircar-Calcutta, **Studies on Polyelectrolytes. VI. Gum Agar** (Untersuchungen an Polyelektrolyten. VI. Gummi Agar). (J. Coll. Sci. **9,** 574, 1954). (4½ S.)

Gummi Agar ist das Calciumsalz des Schwefelsäureesters eines komplexen Poly-Kohlehydrats. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich jedoch auf die freie Säure und ihr Na-Salz. Dabei wird versucht, Natur des Moleküls und die physikalischen Eigenschaften seiner Lösung zu klären. Zu diesem Zwecke wurden Viskositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen, mit und ohne Elektrolytzusatz, durchgeführt, wie auch die p_H-Abhängigkeit geprüft. Unter Voraussetzung des Polyelektrolytcharakters des Moleküls versucht man die Beobachtungen zu erklären, sowie die Quellung von Agar-Gummi in Wasser bei verschiedenen p_H-Werten zu deuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Elastomere und Weichmacher

Feldon, M., D. R. Hammel und B. W. Laundrie-Akron, Ohio, **Evaluation of Dien-Type-Elastomers. Oil and Solvent Resistance and Low Temperature Flexibility** (Bewertung von Dien Elastomeren. Öl und Lösungsmittelbeständigkeit und die Biegsamkeit bei tiefen Temperaturen). (Ind. End. Chem. **46,** 2248, 1954). (13 S.)

Aus 19 verschiedenen Monomeren werden 73 Mischpolymere hergestellt und die Ergebnisse in 17 Tabellen und 14 Diagrammen zusammengestellt. Es ergibt sich, daß Alfin-katalysiertes Polybutadien sowie Emulsionsmischpolymere aus Butadien mit geringen Mengen Acrylnitril und großen Mengen Methylisopropenylketon die geringen Volumenänderungen bei längerer Einwirkung von Testöl und Lösungsmitteln zeigen. Ihr Verhalten ist dem von Paracril 18-80 zu vergleichen. Jedoch ist die Biegefestigkeit bei tiefen Temperaturen von Acrylnitril und Methylisopropenyl-Polymeren unbefriedigend. Alfinkatalysiertes Polybutadien besitzt die notwendige Kältefestigkeit, doch ist ihre technische Herstellung schwierig.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Dunning, W. J.-Bristol, **Kinetics of crystallisation of Rubber** (Die Kinetik der Kautschukkristallisation). (Trans. Far. Soc. 50, 1115, 1954). (12½ S.)

Die Kristallisationskinetik von Kautschuk wird volumetrisch bei -2, -18, -26 und -36° C verfolgt, und daraus die Keimbildung und Kristallwachstumsgeschwindigkeit berechnet. Anschließend wird eine Theorie entwickelt, welche die Keimbildung als Funktion der Unterkühlung, Schmelzwärme, Kettenlänge und Dehnung behandelt und gezeigt, daß ihre Ergebnisse mit den Messungen übereinstimmen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Glaser, M. A.-Waukegan Ill., **Silicone in Protective Coatings** (Silikon Schutzlacke). (Ind. Eng. Chem. **46,** 2334, 1954). (8¼ S.)

Zu Beginn wird die Herstellung der Silikone geschildert und dann nach Angabe einiger Silikon-Schutzlack-Rezepte in mehreren Tabellen die wesentlichsten Eigenschaften zusammengestellt und verglichen. Die sich hieraus ergebenden Folgerungen im Bezug auf die Anwendungsmöglichkeiten werden ausführlich diskutiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

McGregor, R. R.-Pittsburgh, **Structure and Properties (Application of Silicones)** (Anwendung von Silikonen; Struktur und Eigenschaften). (Ind. Eng. Chem. 46, 2323, 1954). (2½ S.)

Kurze Übersicht.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Fortess, F.-Summit N. J., **Silicone Resins in Textiles** (Silikonharze als Textilhilfsmittel). (Ind. Eng. Chem. **46,** 2325, 1954). (6 S.)

Nach einer kurzen Übersicht über den Aufbau der polymeren Silikone und dem Reaktionsmechanismus der Oxydativen Vernetzung auf der Faser, wird die Anwendung der technisch üblichen Silikon-Textilhilfsmittel ausführlich geschildert. Besonders wird — unter Beifügung von Wertetabellen — auf die Wasserabstoßung, Abreibfestigkeit, Reißfestigkeit und Knickfestigkeits Verbesserung eingegangen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Pfeifer, C. W.-Waterford N. Y., **Compounding Priciples of Silicone Rubbers** (Mischungsgrundsätze für Silikongummi). (Ind. Eng. Chem. **46,** 2342, 1954). (3 S.)

Es werden die Grundmischungen für die folgenden drei Anwendungsgebiete gegeben: Allgemeine Verwendung, geringe bleibende Kompression und Tiefe Temperaturen. Die physikalischen Eigenschaften, wie Biegsamkeit, Härte und Alterungsbeständigkeit werden für alle drei Typen in Diagrammen dargestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Fujita, H., K. Mitsuhashi u. T. Romma-Maizuru/Japan, **Viscosities of Sodium Polyarcylate in Aquaeous Sodium Chloride** (Die Viskosität von Natriumpolyacrylat in wäßrigen Kochsalzlösungen). (J. Coll. Sci. **9,** 466, 1954). (12¼ S.)

In einem Ubbelohde Viskosimeter wurde bei 30° C η_{sp}/c wäßriger Natriumpolyacrylatlösungen ($M = 1{,}9 \cdot 10^4$) mit einem Konzentrationsbereich von 0,003—0,07 g/100 ccm gemessen. Um den Einfluß gelösten Salzes festzustellen wurden $1{,}10^{-4}$ -2 Mol NaCl pro Liter Lösung hinzugesetzt. Bei geringem Salzgehalt steigt die η_{sp}/c Kurve mit zunehmendem c zunächst steil an, um dann horizontal weiter zu laufen. Bei hohem Salzgehalt ist ein derartiger Anstieg nicht zu beobachten, gleichzeitig erniedrigt sich η_{sp}/c um zwei Größenordnungen. Der Kurve der Intrinsic viscosities als Funktion der ionalen Konzentration der Lösungen ist extremfrei. Die Hugginsssche k'Konstante der verschiedenen Meßreihen fällt mit abnehmender ionalen Konzentration zunächst von 0,6 auf 0,33 ab und steigt mit weiterer Verdünnung wieder auf 0,85 an. Es wird dieses durch eine Überlagerung von Knäulungs- mit elektrostatischen Effekten erklärt. Die Berechnung des Kuhnschen statistischen Fadenelements nach Fox und Flory ergibt eine Länge von 38 A.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Ehrlich, G.-Ann Arbor, **Infrared Studies on Solutions of Polymeric Electrolytes. I. Synthetic Polyacids and Polyampholytes** (Infrarot-Untersuchungen an Lösungen von polymeren Elektrolyten. I. Synthethische Polysäuren und Polyampholyte). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 5263, 1954). (5½ S.)

Die vorliegende Untersuchung diente zur Feststellung von Carboxylatgruppen in globulären Proteinen am iso-ionischen Punkte. An N-Methyl-monoamidbernsteinsäure als Modellsubstanz ließ sich in schwerem Wasser zeigen, daß spektrale Änderungen im Gebiete zwischen 5 und 8 μ, die mit Variationen von pD zusammenhängen, auf Wechsel in der Anzahl der COOD- und COO^--Gruppen zurückzuführen sind, während die Absorption in diesem Gebiete, jedenfalls soweit sie durch die Peptidbindung bedingt ist, im wesentlichen gleich bleibt. Untersucht wurden Rinderplasma-Albumin und ß-Lactoglobulin, die beide COO^--Gruppen enthalten, welche in saurer Lösung in COOD-Gruppen überführt werden konnten, was direkt das Vorliegen dieser beiden Proteine als dipolare Ionen am iso-ionischen Punkt beweist. Eine COO^--Gruppe wird am besten durch die Absorptionsbande bei 6,4 μ charakterisiert, die aber einer Peptidbande (bei 6,45 μ) sehr nahe liegt. Jedoch wird letztere nach 6,8 μ verschoben und läßt so die Carboxylatbande deutlich werden, wenn das Protein „deuteriert" wurde. Da im nativen Protein sich beide Banden überlappen, können so Beobachtungen über die 6,45 μ-Bande im nichtdeuterierten Protein zu Aussagen über die Struktur des Eiweißes führen. Es wird die Möglichkeit eingehend diskutiert, die Infrarot-Methode auch auf die Bestimmung anderer Ionengruppen in Proteinen auszudehnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Kimmel, H.-Erlangen, **Quantitative Untersuchungen über Lackabdrücke.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 119, 1954). (2¾ S.)

Die Versuche mit Deckgläschen, welche mit Leimfäden belegt und im Vakuum mit Kryolith bedampft wurden, ergeben eine Abhängigkeit der Abbildungstreue von der Periodizität und damit der Fourier-Wellenlänge des Objekts. Die Abbildungsgüte wird gegeben mit Kenntnis des Verhältnisses der Fourier-Amplituden des Abdrucks und des Objekts als Funktion der Wellenlänge oder der Fourier-Frequenz $2\pi/\lambda$. Aus der Frequenzcharakteristik wird gefolgert, daß die Abbildungstreue dann mit zunehmender Strukturfeinheit zunehmen muß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krenkler, K.-Stuttgart, **Rostschutz von Stahlbauwerken.** (Werkstoffe u. Korrosion **5,** 441, 1954). (11 S.)

Die Rostbildung hängt maßgeblich vom Klima, der Anwesenheit von Elektrolyten und der Art des Eisens ab. Wichtig für einen wirksamen Rostschutz ist eine zweckentsprechende Untergrundvorbereitung. Walzzunder verringert die Haltbarkeit von Schutzanstrichen und sollte entfernt werden. Eine Handentrostung ist meist unzureichend. Grobe Sandstrahlung hinterläßt Spitzen auf der Oberfläche des Werkstückes, welche Ansatz zur Rostbildung geben. Deshalb ist es empfehlenswert, relativ fein zu strahlen. Vorteilhaft ist die Flammentrostung in Verbindung mit einem Grundanstrich auf noch warmem Eisen. Die chemische Entrostung hat sich bei Stahlbauten nicht bewährt. Aussichtsreicher ist der sog. Wash-Primer. Er besteht aus einem Gemisch von passivierendem Chromatpigment, filmbildenden Stoffen und Phosphorsäure. Unter seiner Einwirkung bilden sich auf der Metalloberfläche metallorganische Verbindungen, die innig mit dem Untergrund verwachsen.

Derartige Schutzschichten müssen mit den üblichen Rostschutzanstrichen überstrichen werden.

Die vielfach angewandte Spritzverzinnung von Eisenkonstruktionen ist kein sicheres Korrosions-

schutzsystem, sondern bedarf wegen der nicht porenfreien Fläche eines möglichst 2-fachen Druckanstieges.

Bei der Ausführung von Schutzanstrichen sind die Einflüsse der Feuchtigkeit und einer aggressiven Atmosphäre zu berücksichtigen. Bezüglich der Filmdicke sollte angestrebt werden, daß Rostschutzfilme von Eisenkonstruktionen eine Mindestdicke von 150 µ, möglichst 200 µ, besitzen.

Im folgenden werden die wichtigsten Bindemittel für Rostschutzfarben behandelt, d. h. Leinölfirnis, Leinöl-Standöl, Holzöl, sowie die wichtigsten Pigment-Typen. Die Pigmente werden je nach ihrem Verhalten gegenüber dem Bindemittel in inakt. Pigment, akt. Pigment und Schuppenpigment unterteilt. Am besten bewährt haben sich nicht etwa die feinsten Pigmente, sondern ein sog. heterodisperser Filmaufbau, also Pigmentteilchen verschiedener Größe und verschiedener Form, weil dadurch ein Hohlraumminimum erreicht wird.

Schließlich werden die verschiedenen Ölfarben, Spezial-Rostschutzfarben und bituminösen Rostschutzfarben auf der Grundlage von Asphalt behandelt.

F. Peters (Hagen)

Blom, A. V.-Locarno/Monti, **Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Eisen und Anstrich sowie deren Beeinflussung durch Hemmstoffe.** (Werkstoffe und Korrosion **5,** 425, 1954). (5½ S.)

Für dauerhafte Rostschutzanstriche ist eine fachgemäße Vorbehandlung der Oberfläche von Eisen und Stahl, die als Mosaik anodischer und kathodischer Bereiche aufgefaßt werden kann, unerläßlich. In vielen Fällen ist die Verwendung rasch trocknender Anstriche unerläßlich. Deren Benetzungsvermögen bedingt die Haftung und deren Wasserdurchlässigkeit die elektrochemischen Vorgänge in der Grenzschicht. Die Anstriche müssen also der Vorbehandlung des Eisens entsprechen, oder diese Vorbehandlung muß sich nach den gewählten Anstrichmitteln richten. Der Zusatz geeigneter Hemmstoffe verbessert die Rostschutzwirkung erheblich. Kombinationen von Hemmstoffen mit ionenabsorbierenden Filmbildnern führen zu aktiven Zwischenschichten, die zur Erhöhung der Haftfestigkeit und zur Verhütung von Unterrostungen beitragen. Schließlich wird eine Oberflächentechnologie gefordert, die wissenschaftliche Erkenntnisse in 2-dimensionalen Reaktionsräumen der Praxis dienstbar macht.

F. Peters (Hagen)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Tripp, V. W., A. T. Moore und M. L. Rollins-New Orleans, **A Microscopical Study of the Effect of Some Typical Chemical Environments on the Primary Wall of the Cotton Fiber** (Eine mikroskopische Studie über die Einwirkung einiger typischer chemischer Agenzien auf die Primärwand der Cellulose). (Text. Res. J. **24,** 956, 1954). (15 S.)

Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen wurde die Einwirkung von alkalischer Kochung, Mercerisierung, Bleichung, saurer Hydrolyse und trockenen Erhitzens auf die Primärwand der Zellulose untersucht. Die Einwirkung auf die Nicht-Zellulose-Anteile spielt dabei eine Hauptrolle. Diese werden durch alkalische Kochung in zunehmendem Maße entfernt, bis schließlich das Gefüge der Primärwand selbst zerstört wird. Bleichung mit Peroxyden führt zur Entfernung der Inkrusten, während Hypochlorit-Bleiche allein hierzu nicht imstande ist. Mercerisierung führt zur Schrumpfung sowohl in Längs- wie in Quer-Richtung; diese Schrumpfung nimmt stärkeren Umfang an, wenn die Inkrusten zuvor entfernt worden sind. Die Textur der Primärwand widersteht saurer Hydrolyse sehr lange. Durch lange fortgesetztes Erhitzen in Luft nimmt die Primärwand ein runzliges Aussehen an, wie es die Oberfläche der Baumwollfaser aufweist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Joshi, G. D. und J. M. Preston-Manchester, **Fine Structure in Viscose Fibres** (Feinstruktur bei Viskosefasern). (Text. Res. J. **24,** 971, 1954). (9 S.)

Das Hauptergebnis der mittels Phasenkontrastmikroskops und polarisierten Lichts und schließlich auch mittels eines Bakerschen Interferenz-Mikroskops durchgeführten Untersuchungen ist, daß man im Querschnitt einer Viskosefaser vier Zonen bzw. Schichten zu unterscheiden hat: 1. eine sehr dünne äußere ohne Doppelbrechung, die sich nicht anfärbt, 2. eine darunter liegende, die sog. „Haut" (skin; bei anderen Autoren auch als „Mantel" bezeichnet. Der Ref.) welche sowohl radiale wie tangentiale Orientierung besitzt, je nachdem ob kompressions- oder Faltungs-Einflüsse überwiegen. Diese Schicht nimmt weniger Farbstoff auf als das Innere, hält ihn aber sehr fest. Die darunter liegende dritte Schicht ist dünn, geht aber ohne scharfe Grenze in den Kern (4. Schicht) über. Sie nimmt mehr Farbstoff auf als die „Haut", gibt ihn aber leichter als die „Haut" und weniger leicht als der „Kern" ab. Die Orientierung der innersten (4.) Schicht bzw. des Kerns hängt davon ab, wie weit die Form des Querschnitts der Faser von der Kreisform abweicht; es tritt hauptsächlich Orientierung senkrecht zur Kompressionsrichtung auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Götte, E., W. Kling und H. Mahl-Düsseldorf, **Zur Kenntnis des Waschvorganges X. Der Waschvorgang unter dem Elektronenmikroskop.** (Melliand Textilber. **35,** 1252, 1954). (6 S.)

Muster von künstlich angeschmutzter Baumwolle und Wolle wurden unter verschiedenen Bedingungen gewaschen und elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei wurde eine isodisperse Anschmutzung — Eisenoxyd — und eine heterodisperse — natürlicher Staub — verwendet. Die Anzahl der Waschgänge, die Waschdauer und die Konzentration des als Waschmittel dienenden Natriumdodecylsulfats wurden variiert. Auch wurde der Einfluß wasserlöslicher Zellulosederivate untersucht. Es ergab sich, daß die zunehmende Aufhellung beim Waschen mit einer im elektronenmikroskopischen Bild erkennbaren Verminderung der Zahl der Schmutzteilchen parallel geht. Bei Mustern, die optisch vollkommen sauber erscheinen, sind auch im Elektronenmikroskop keine Schmutzteilchen mehr erkennbar. Daraus wird geschlossen, daß Teilchen, deren Größe unter dem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops liegt, nicht in nennenswerter Menge vorhanden sind, daß außerdem der Schmutz offenbar nicht ins Innere der Faser eindringt. Aus den Versuchen mit heterodisperser Anschmutzung geht hervor, daß zuerst die gröberen Teilchen abgelöst werden; unterhalb einer Teilchengröße von etwa 0,2 µ ist die Entfernung schwieriger.

H. Lange (Düsseldorf)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Liese, W. und I. Johann-Freiburg, **Experimentelle Untersuchungen über die Feinstruktur der Hoftüpfel bei den Koniferen.** (Naturwiss. **41,** 579, 1954). (1 S.)

Elektronenmikroskopisch besteht die für die Flüssigkeitsbewegung wesentliche Schließvorrichtung aus einem lockeren radialen Fibrillensystem. Die Annahme eines Netzwerks der Felder zwischen den Fibrillen (Frey-Wyssling 1953) wird nach Filtrationsversuchen mit verschiedenen Substanzen von 10—850 mμ Teilchengröße zurückgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kleinschmidt, A.-Marburg, **Die Herstellung von Dünnschnitten und ihre Bewertung im Elektronenmikroskop.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 138, 1954). (8⅓ S.)

Nachdem in 2% OsO_4 mit Veronalpuffer oder durch Gefriertrocknen fixiert wurde, werden die in polymerisiertem Methacrylsäureester eingebetteten Gewebe oder Zellsuspensionen mit einem aus Kristallstreifen hergestellten Glasmesser geschnitten, wobei statt des Messers Präparat mit Halter bewegt werden. Das Herauslösen des Einbettungsmittels führt manchmal zu unerwünschten Veränderungen des Präparats. Schrumpfungen sind bei OsO_4-Fixierung häufig. Bei Übergängen zu größerer Dicke im gleichen Schnitt (von 0,06 bis 0,20 μ) ist diese interferometrisch bestimmt und die qualitative Beschreibung durch quantitative Aussagen über den Zellaufbau ergänzt worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Raettig, H.-Berlin, **Elektronenmikroskopische Darstellung von Bakterien-Kleinformen der Enterobacteriaceen.** (Z. wiss. Mikrosk. 62, **92,** 1954). (14 S.)

Die durch mancherlei schädigende Einwirkungen aufgetretenen, wegen der möglichen Filtrierbarkeit wichtigen Kleinformen werden nach Unterschieden in Größe und elektronenmikroskopischer Morphologie von den Normal- und von Klienberger-Nobels L-Formen beschrieben und abgebildet. Besonders beachtet wird die Möglichkeit von Fehldeutungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Foster, J. F., E. G. Samsa u. G. F. Hanna, **Streaming Orientation Studies on Denatured Proteins. V. Bovine Serum Albumin** (Untersuchungen der Strömungsorientierung denaturierter Proteine. V. Rinder-Serumalbumin. (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6044, 1954). (5 S.)

Durch Verfolgen der Strömungsdoppelbrechung wurde die Denaturierung von Rinderserum-Albumin unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wobei kein gemeinsamer Gesichtspunkt über die Veränderung der Substanz durch die einzelnen Denaturierungsmittel zu erkennen war. Bei der Hitzedenaturierung in saurer oder alkalischer Lösung tritt wahrscheinlich starke Aggregation ein. Erfolgte aber die Erhitzung bei Gegenwart von 80% Glyzerin, so deutet nichts auf merkliche Aggregation oder Entfaltung des Moleküls hin. Bei Gegenwart von Anionen- oder Kationenseifen wurde die festzustellende Strömungsdoppelbrechung, bedingt durch Strukturumlagerungen oder Aggregation, kaum verändert. Dagegen führte die Denaturierung durch Guanidinhydrochlorid oder -thiocyanat zu meßbarem, wenn auch relativ schwachem Effekt. 3-molares Guanidinthiocyanat vermindert anscheinend in alkalischer Lösung und bei Abwesenheit von Pufferionen die Aggregation. Die Fähigkeit von Caprylationen die Denaturierung zu unterdrücken oder umzukehren scheint sehr schwach ausgeprägt zu sein, wenn sie nicht genügend Zeit hatten auf das Protein einzuwirken bevor dieses dem Einfluß des Denaturierngsmittels unterworfen wurde. Die Autoren vermuten, daß als Primärschritt bei der Denaturierung dieses Proteins eine Expansion des Moleküls eintritt, statt einer Entfaltung, wie sie sie für Ovalbumin bei früheren Untersuchungen vermuteten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Wolff, I. A., R. L. Mellies, R. L. Lohmar, N. N. Hellman, S. P. Rogovin, P. R. Watson, J. W. Sloan, B. T. Hofreiter, B. E. Fisher und E. Rist, **Production of Clinical-Type Dextran** (Produktion von Dextran für klinische Anwendung). (Ind. Eng. Chem., **46,** 2605, 1954). (5½ S.)

Dextran für klinische Anwendung zur Vergrößerung des Blutplasma-Volumens setzt bestimmte Molekülgröße und -Größenverteilung voraus, um für Injektionslösungen geeignet zu sein. Hier wurde nun die Herstellung solcher Fraktionen, wie sie durch Kulturen von L. mesenteroides NRRL B-742 und S. dextranicum NRRL B-1254 synthetisiert werden, im Labor und im technischen Maßstabe durchgeführt. Dabei waren beträchtliche Unterschiede zwischen den untersuchten Dextranen festzustellen. Die Bedingungen für partielle Hydralyse und Fraktionierung jedes einzelnen Produktes, um auch brauchbare depolymerisierte Fraktionen zu erhalten, müssen stets individuell untersucht werden. Ein Vergleich der angewandten Hydrolysebedingungen mit solchen, wie sie theoretisch aus statistischen Betrachtungen als notwendig folgern, wurde durch geführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Surgenor, D. M. und D. Ellis-Boston, **Preparation and Properties of Serum and Plasma Proteins. Plasma Cholinesterase** (Darstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. Plasmacholinesterase). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6049, 1954). (2½ S.)

Im menschlichen Plasma ist ein Enzym enthalten, welches die Hydrolyse von Cholinester katalysiert. Es unterscheidet sich in einer Reihe von physikalischen Eigenschaften von den Acetylcholinesterasen, welche im Nervengewebe und in enger Verbindung mit der Oberfläche roter Blutzellen gefunden werden und welche spezifisch das Acetylcholin spalten. Die physiologische Aufgabe des Nervenenzyms besteht in der Hydrolyse des Acetylcholins, die Rolle des Plasmaenzyms ist dagegen nicht bekannt.

Bei der Plasmafraktionierung nach E. J. Cohn erscheint die Cholinesterase zusammen mit dem β_1-metallbindenden Protein in der Fraktion IV-4, bei der weiteren Unterteilung in der Fraktion IV-6, welche reich an a_2-Globulinen ist. Diese Fraktion ist Ausgangsmaterial für die beschriebene Reinigung, welche unter bestimmten Bedingungen des p_H, der Ionenstärke, der Aethanolkonzentration und der Temperatur die Plasmacholinesterase 3400-fach gegenüber der Aktivität im Plasma bezogen auf Trockengewicht anreichert. Humanalbumin stabilisiert das Enzym, indem es vor Inaktivierung schützt, und erhöht dadurch die Aktivität bei den reinsten Fraktionen um annähernd 10%. Der Kohlenhydrat-

gehalt des Proteins steigt mit der enzymatischen Wirksamkeit an. Es ist aber noch nicht gesichert, daß die Plasmacholinesterase ein Glykoprotein ist. Mit der Ultrazentrifuge wurde eine neue Komponente beobachtet, deren Sedimentationskonstante $S_{20,w}$ bei auf O extrapolierter Konzentration den Wert 12 besitzt und deren Menge sich bei allen Unterfraktionen proportional der enzymatischen Aktivität verhielt. Sollte diese neue Komponente das Enzym sein, dann hätte die reine Plasmacholinesterase eine Aktivität von annähernd 30 Einheiten/mg.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Singleton, W. S. und R. R. Benerito-New Orleans, Louisiana, **Surface Phenomena of Fats for Parenteral Nutrition** (Oberflächenerscheinungen bei Fetten für parenterale Ernährung). J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 23, 1955). (2¾ S.)

Die Oberflächenspannungen von pflanzlichen Ölen bekannter Herkunft und Verarbeitung wurden im Temperaturintervall 25—27° bestimmt durch eine Modifikation der Methode der kapillaren Steighöhe, ferner die Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 75° für 1,3-Dipalmito-2-lactin, sowie bei 55° für ein synthetisches Fett gemessen. Es zeigte sich dabei, daß nur rohes Reis-, Oliven- und Baumwollsamenöl geringere Grenzflächenspannungen gegen Wasser besitzen als 10 Dyn. cm^{-1}. Von den gereinigten Ölen besitzt Kokosnußöl die geringste Grenzflächenspannung, nämlich 12,8 Dyn. cm^{-1}, während in allen anderen Fällen bei 25° die Werte zwischen 14,5 und 22,9 Dyn. cm^{-1} liegen. Während der Zusatz von nichtverseifbarer Substanz zu eine gereinigten Öl nur sehr wenig dessen Grenzflächenspannung beeinflußte, wurde diese dagegen durch Beimischung von etwas Rohöl beträchtlich verringert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guillien, R. und G. Hermann-Homburg/Saarbrücken, **Über die Adsorption von Bromphenolblau an zellulosegebundene Serumeiweiße.** (Naturwiss. 42, 72, 1955). (¾ S.)

Die Bedingungen, unter denen bei der Papierelektrophorese die Anfärbung der Proteine ein Maß für ihre vorhandene Menge ist, werden experimentell geprüft. Danach ist die Adsorption von der Ausbreitung der Proteine im Papier abhängig. Für Konzentrationen von 0,5 bis 5 g-% ist das Verhältnis von Tropfenvolumen zu Fleckfläche konstant; bei konstantem Tropfenvolumen zeigt die Fleckfläche eine nicht-lineare Abhängigkeit; bis 10 γ ist das Verhältnis von Fleckfläche zur zweiten Wurzel der der Eiweißkonzentration konstant. Die Extinktionskurve gefärbter, in aufsteigender Konzentration mit konstantem Volumen aufgetropfter Eiweißflecke ergibt bis 100 γ linearen Anstieg, bis 150 Abflachung, über 200 weiteres Ansteigen. Stärker konzentrierte Eiweißlösungen diffundieren in gleichen Zeiten weiter als verdünntere. Für die Anwendung auf die Papierelektrophorese werden entsprechende Maßnahmen vorgeschlagen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lange, E., K. Möhring und F. Stelzner-Erlangen, **Voltaspannungen zwischen Gewebesaft von Krebsgewebe und entsprechendem physiologischem Gewebe.** (Naturwiss. **42,** 74, 1955). (¾ S.)

Die Möglichkeit, daß aus zerpreßtem pathologischem Gewebe erhaltener Saft von solchem physiologischen Gewebes durch capillaraktive Stoffe verschieden ist, wird durch Nachweis einer zwischen beiden vorhandenen Voltaspannung (Messung gegen 1% wäßr. NaCl-Lösung) bestätigt. Die Werte liegen für pathologische Gewebe bei -255, für physiologische bei -288 mV mit Schwankungen um den Mittelwert bei 5 mV (größere Schwankungen bei verschiedenen Patienten). Für das durch Differenzbildung erhaltene 29 mV stärker negative Oberflächenpotential des pathologischen Gewebes wird zwischen verschiedenen Deutungsversuchen noch keine Entscheidung getroffen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Dietzel, A. und E. Deeg-Würzburg, **Bestimmung von Anisotropien in undurchsichtigen, nichtmetallischen Stoffen.** (Naturwiss. 42, 11, 1955). (½ S.)

Stark getrübte und undurchsichtige Körper der Keramik werden mit linear polarisierten elektromagnetischen Wellen des mm- und cm-Gebietes durchstrahlt und die lokale Anisotropie aus der Veränderung des Polarisationsgrades bestimmt; als Generator dient ein Mikrowellensender der Phywe A.-G. (Phywe-Nachr. **18,** H. 1, 1954.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Bethge, H. und O. Schaffer-Halle, **Spiralwachstum an aus der Schmelze erstarrten Kupferkristallen.** (Naturwiss. **41,** 573, 1954). (1⅛ S.)

Bei Untersuchung des Lamellenwachstums an den Cu-Kristallen sind auch ein- und mehrfache Spiralen wechselnder Windungsrichtungen gefunden worden, deren Entstehung nicht vom Druck umgebender Restgase, aber von der Abkühlungsgeschwindigkeit beherrscht wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Raether, H.-Hamburg, **Über die Struktur einer Metalloberfläche** (Nach neueren Untersuchungen mittels Elektronenstrahlen). (Metalloberfläche **A 6,** 113, 1952). (7 S.)

Die gegebene Übersicht über die Struktur verschiedener Metalloberflächen beleuchtet kurz den Beitrag, den die moderne Methode der Elektronen-Interferenzen und der Elektronenmikroskopie für diese Frage beigesteuert hat. Auf die Notwendigkeit ihrer Verwendung bei Fragen der Oberflächenstruktur wird hingewiesen.

F. Peters (Hagen)

Schulz-Methke, H. D.-Berlin, **Glanz und Glanzeindruck.** (Metalloberfläche **A 8,** 161, 1954). (4 S.)

Nach einer zusammenfassenden Behandlung der Methoden der Strukturbestimmung metallischer Oberflächen wird der Glanzeindruck untersucht. Hierbei wird als wesentlich herausgestellt, daß jede objektive Glanzmessung Maßzahlen liefern sollte, die den Glanzeindruck quantitativ zu beschreiben gestatten. Es werden neue Versuche beschrieben, die zeigen, daß die Beurteilung des Glanzes in Analogie zu den Verhältnissen bei der Farbbeurteilung vom Beobachtertyp abhängig ist.

F. Peters (Hagen)

Löhberg, K.-Oberursel/Taunus, **Keimwirkung und Kristallwachstum in Legierungen.** (Z. Metallk. **45,** 656, 1954). (2½ S.)

Zusätze von Phosphor zu Aluminium-Silizium- und Aluminium-Germanium-Legierungen und von

Schwefel zu Antimon-Blei-Legierungen führen zu einer Vergrößerung der Zahl und außerdem einer Änderung der Tracht der primär erstarrten Metalloidkristalle. Die Keimwirkung im üblichen Sinne wird als eine Folge der Homöotypie sowie der weitgehenden Übereinstimmung der Gitterabmessungen von Fremdkeim und wachsendem Kristall angesehen. Die Trachtbeeinflussung wird auf die unterschiedlichen Bindungskräfte im Fremdkeim und Metalloid zurückgeführt. Eine Aufklärung der Trachtbeeinflussung ist von einer metallographischen Untersuchung allein nicht zu erwarten.

F. Peters (Hagen)

Estermann, K. H.-Reutlingen, **Die Eignung von Sintereisen und Sinterstahl für wechselbeanspruchte Bauteile.** (Werkstatt und Betrieb **87,** 727, 1954). (1½ S.)

Als Ergebnis der Untersuchungen von Sinterproben, die aus DPG-Schleuderpulver hergestellt waren, wurde festgestellt, daß für Bauteile mit mäßiger Wechselbeanspruchung Sinterstahl geeignet ist, der möglichst einen Kohlenstoffgehalt von 0,6 bis 0,7% hat und einer Wärmebehandlung unterzogen wurde.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H.-Bad Schandau/Elbe, **Flammspritzen nicht metallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen.** (Metalloberfläche **A 9,** 6, 1955). (3 S.)

Ein früherer Bericht über das gleiche Thema (Metalloberfläche A 6, 71, 1952) wird ergänzt, und die Weiterentwicklung im In- und Ausland wird beschrieben. An Hand von 36 Quellenangaben wird eine Übersicht gegeben über spritzbare Stoffe, Spritzverfahren und Spritzpulver sowie Eigenschaften und Anwendungen.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Scheffer, F., W. Ziechmann, H. D. Becker und H. Schlüter-Göttingen, **Über den Dochteffekt bei der Papierelektrophorese künstlicher Huminsäuren.** (Naturwiss. **42,** 71, 1955). (½ S.)

Die hier betrachteten Störungen der Versuchsdurchführung sind erst mit höheren Feldstärken von 50 V/cm zu vermeiden. Die von Becker entwickelte Apparatur dafür stellt die Phywe A.-G., Göttingen, her.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zorrl, U.-Halle, **Elektroneninterferenzen von Paraffinkriställchen auf Kollodiumhäutchen.** (Naturwiss. **41,** 572, 1954). (¾ S.)

Bei Elektronenbeugungsaufnahmen im Durchstrahlverfahren haben die anfangs amorphen Trägerhäutchen aus Kollodium bei bestimmten Erwärmungen scharfe Interferenzdiagramme ergeben, die wohl auf Paraffinbestandteile zurückgehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kinder, E.-München und A. Puff-Marburg, **Kunstgriffe und Kunstprodukte beim Quarzabdruckverfahren.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 116, 1054). (2½ S.)

Der Polystyrol- oder Trifolabdruck wird im Hochvakuum mit Si + SiO_2 bedampft und die Quarzschicht mit dickflüssiger Gelatine überzogen; nach deren Erstarren wird das Präparat senkrecht in das plastics-Lösungsmittel gehängt, die Gelatine in erwärmten Wasser gelöst (wobei der Quarz zur Vermeidung meist sternförmiger Artefakte vor Feuchtigkeit zu schützen ist) und die auf der Wasseroberfläche schwimmenden Quarzfilme auf Objektträger aufgefischt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sjöstrand, F. S.-Stockholm, **Die routinemäßige Herstellung von ultradünnen (ca. 200 Å) Gewebeschnitten für elektronenmikroskopische Untersuchungen der Gewebezellen bei hoher Auflösung.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 65, 1954). (22 S.)

Die aufgestellten Anforderungen erfüllt das beschriebene Ultramikrotom mit gebogener, speziell polierter Rasierklinge, dessen Schneidekante bei 700-f. Vergr. kontrolliert wird, und motorischem Antrieb. Das Schneiden wird interferometrisch bei 30-f. Vergr. überwacht; Schnittdicke bis herunter auf 70 Å. Behandelt wird ferner außer Fixierungsfragen der Übergang von Licht- zu Elektronenmikroskopie an den Beispielen des Nierentubulus, tierischer Membranen, der Stäbchenaußenglieder des Auges und des zugehörigen Synapsiskörpers, des Bakterienkörpers, der Chloroplasten und der Markscheide der Nerven.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bethge, H.-Halle, **Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Abdruckaufnahmen lichtmikroskopisch bestimmter Objektbereiche.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 122, 1954). (7 S.)

Zur Zielpräparation bei beliebiger Abdrucktechnik wird für verschiedene Abdruckfilme (Polystyrol, SiO, Silberfilm mit Kohlehaut) eine am Objektiv des Lichtmikroskops anzubringende Präpariervorrichtung beschrieben, durch welche mittels Schellak oder andern geeigneten Klebstoffes die Präparatblende auf das mit dem Abdruckfilm versehene Objekt bzw. die Matrize gebracht wird. Arbeitsweise und Beispiele von Oberflächen- und Durchlichtstrukturen werden als Beleg für den Vorteil des Verfahrens mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Leonhard, Fr.-Hanau, **Ein Verfahren zur thermoplastischen Zielpräparation.** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 129, 1954). (8½ S.)

Zur Vereinfachung für metallurgische Industrielaboratorien wird die thermoplastische Matrizenabdruckmethode von Heidenreich und Peck (J. Appl. Phys. **14,** 23, 1943) modifiziert. Benutzt wird ein spezieller Prägemechanismus für Polystyrolmatrizen, der eine sichere Zielpräparation gewährleistet, und eine Vorrichtung zum Lösen der Matrize mit capillar zufließendem Benzol oder Dibromäthylen. Besondere Handgriffe sind im Verlaufe der Präparation gegen die Brüchigkeit aufgedampfter Folien nötig. Die relativ große Treffsicherheit des Verfahrens entschädigt für gewisse Mühsamkeit seiner Durchführung. Außerdem ist von Vorteil, daß Veränderungen der Objekte meist vermieden werden. Nachteile durch zu starkes Ausziehen der Abdruckhaut und Zusammensinken von Erhebungen derselben werden durch ein stabilisierend wirkendes SiO-Gerüst vermieden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schumacher, G.-Tübingen, **Auswertung von Skalendiagrammen nach O. Lamm mit einem einfachen mechanischen Zeichengerät.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 25, 1955). (2½ S.)

Nach Behandlung der Lammschen Skalenmethode wird kurz ein einfaches Zeichengerät zur

Auswertung der Skalendiagramme beschrieben, das den Arbeits- und Zeitaufwand gegenüber dem alten Verfahren mittels Meßkomperator-Mikroskop ganz erheblich verringert (auf etwa 1/5). Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Zeichengerätes ist die 8-10-fache Vergrößerung der photographisch gewonnenen Skalenbilder auf nicht-schrumpfendes Photopapier oder, in Kombination mit einer Vergrößerungsoptik, direkt auf eine eingebaute Mattscheibe.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dicastro, G. und M. San Marco-Rom, **Continuous Electrophoresis on Paper** (Kontinuierliche Papierelektrophorese). (J. Chem. Soc. 4157, 1954). (1 3/4 S.)

Von den Autoren wurde eine neue Apparatur entwickelt, bei welcher sich ein ziemlich homogenes Feld über das ganze Papier ausbildet, wobei Konstanz von p_H und Ionenkonzentration auf dem Blatt erhalten bleiben. Es handelt sich hier im wesentlichen um eine Variation der Methode von Grassmann und Hannig (Z. physiol. Chem. **292,** 32, 1953). Um die Anordnung zu testen, wurden Aminosäurengemische in 0,04-M Konzentration, sowie die Proteine von dialysiertem menschlichen Serum (300 mg) in 12 Stunden getrennt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Nassenstein, K.-Leverkusen, **Automatische Größenanalyse disperser Systeme durch photoelektrische Abtastung.** (Chem. Ing. Techn. **27,** 38, 1955). (1 1/2 S.)

Ein Gerät zur automatischen Auszählung des photographischen Bildes eines dispersen Systemes, das auch die direkte Angabe der Größenverteilung der Teilchen (auch solcher unregelmäßiger Form) gestattet, wird in seiner Wirkungsweise beschrieben. Es setzt eine Mikrophotographie des auszuzählenden dispersen Systems voraus, wobei aber die Teilchenbilder lichtdurchlässiger sein müssen als ihre Umgebung. Der Zählvorgang wird durch photoelektrisches Abtasten bei Diapositiven der Größe 9 x 12 cm^2 in etwa 2 Minuten erreicht, wobei die Fehlergrenze zwischen 1 und 2% liegt. Der Zeitaufwand für die Anfertigung der Aufnahme wird weitgehend durch den Vorteil ausgeglichen, daß man ohne Rechnung und Korrektur direkt die Kornanzahlverteilungskurve erhält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meyerhoff, G.-Mainz, **Über eine Unterschichtungszelle zur Bestimmung niedriger Molekulargewichte in der Geschwindigkeitsultrazentrifuge.** (Makrom. Chem. **15,** 68, 1955). (6 S.)

Während mit der gewöhnlichen Ultrazentrifuge sich nur Molekulargewichte über M = 15,000 bestimmen lassen, da die Diffusion sich der Sedimentation überlagert und dies bei kleineren Werten stark ins Gewicht fällt, gestattet es die hier beschriebene Unterschichtungszelle auch noch wesentlich kleinere Moleküle (bis $M \gg 1{,}000$) zu erfassen. Dabei wird durch Unterschichtung zu Beginn des Versuches in der Mitte der Zelle eine künstliche Grenzschicht hergestellt, wodurch sonst am Meniskus auftretende Komplikationen sich vermeiden lassen. Neben leichter Handhabung bietet diese Zelle auch den Vorteil, universell für wäßrige und organische Lösungsmittel geeignet zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Breuer, H.-Essen, **Das betriebliche Staubmeßverfahren im deutschen Steinkohlenbergbau.** (Glückauf **90,** 455, 1954). (6 S.)

Der Staub in den Betrieben unter Tage wird durch Angabe seiner Konzentration, Kornverteilung und mineralogischen Beschaffenheit bestimmt. Diese Werte unterliegen je nach dem Ort der Probenahme und dem Zeitpunkt der Messung erheblichen Schwankungen. Für Routinemeßverfahren werden insbesondere das Tyndalloskop der Firma Leitz, Wetzlar, und das Bergbaukonimeter der Firma Zeiss, Jena, eingesetzt, die in erster Linie zur Ermittlung der Staubverhältnisse durch Messen der Feinstaubkonzentration und des Bergegehaltes des Feinstaubes an den verschiedenen Betriebspunkten einer Grube, ferner zur Ermittlung des Kennwertes der Staubbelastung, der angibt, welchem Staub der einzelne Arbeiter unter Tage im Durchschnitt einer Schicht ausgesetzt ist, dienen.

Da die Routinemeßverfahren nur Relativwerte angeben, werden durch Kontroll-Meßverfahren ausreichend genaue, dimensionierte Angaben über die Konzentration, Kornverteilung und mineralogische Beschaffenheit des Staubes gewonnen. Auf diese Weise werden gesicherte Unterlagen für die Auswertung und Beurteilung der Routinemessungen erhalten. Zur Durchführung der Kontrollmessungen wurde ein Gothe-Filtergerät der Firma Gothe, Bochum, verwendet.

F. Peters (Hagen)

Berichtigung

zur Arbeit

Über die Beschleunigung der Sedimentation im Gefäß, welches aus zwei Rohren von verschiedenen Durchmessern besteht

Von K. Inouye, T. Uchibori und T. Katsurai

Kolloid-Z. **139,** 167—170 (1954)

1. S. 167, erste Kolonne, 5. Zeile von unten. (Abb. 1) durchstreichen.
Zwischen dem Satz „. . . für $0 < \Theta < 90°$," und dem Satz „Die freie horizontale . . . " soll der folgende Satz eingesetzt werden. „wobei, Θ = Winkel zwischen der Wand und Sedimentationsrichtung (Gravitationsrichtung)."

2. S. 169, Abb. 3. Die Abszisse soll heißen.
→ Zeit Minuten, für a), Sekunden für b) und c).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62) XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954.
Brosch. DM 46,–, Ganzleinen DM 49,–

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Nachdem heute auf der ganzen Welt schon einige hundert kommerzieller Ultrarotschreiber im Gebrauch sind und auch in Deutschland die Zahl von einigen Dutzend erreicht sein dürfte, wurde im deutschen Schrifttum das Bedürfnis immer stärker empfunden, ein handliches und umfassendes Werk über das Ultrarotspektrum zu haben, mit dem auch der Nichtphysiker, insbesondere der Chemiker, alle Möglichkeiten im Gebrauch des Ultrarotspektrums übersehen und ausschöpfen könnte. Wenn man also das Erscheinen des vorliegenden Buches von Brügel schon an sich begrüßen kann, so ergibt eine Durchsicht, daß hier wirklich ein wertvolles Werk geschaffen wurde. ... Daß das Buch in jedem Laboratorium, in dem ein Ultrarotgerät steht, zu finden sein wird, ist wohl nicht zweifelhaft. Es darf aber darüber hinaus jedem Physiker und Chemiker, der mit Konstitutionsfragen und auch mit analytischen Fragen sich beschäftigt, empfohlen werden, da er darin Hinweise findet, ob ein bestimmtes Problem mit Ultrarotspektren angegangen werden kann ... Zur Vermittlung dieser Kenntnisse, auch beim Studenten, ist das vorliegende Werk bestens geeignet. Zeitschrift für angewandte Physik

The book certainly provides a good introduction to the practical uses of infra-red spectroscopy, and should be particularly useful to those about to enter the field as spectroscopists or who wish to study the subject so as to make fullest use of already available spectroscopic facilities.
Chemistry & Industry

... eine begrüßenswerte Neuerscheinung, die auf glückliche Art die Waage hält zwischen Herzbergs klassischem Werk über die Theorie der Ultrarotspektren und den mehr aus der gezielten Empirie entstandenen Sammelwerken ultrarotspektroskopischer Daten (z. B. Bellamy) ... Druck und Ausstattung des Werkes sind über jede Kritik erhaben. Chimia

Diese Einführung stellt in vorzüglicher Buchausstattung alles in allem nicht zuletzt dank des gut zusammengestellten Tabellen- und Figurenmaterials ein wertvolles Hilfsmittel für den Praktiker und damit eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung dar, der man als Bestes nur wünschen kann, daß sie zum Ursprung einer neuen Blüte der Ultrarotforschung, insbesondere im deutschen Sprachraum, werden möge. Österreichische Chemiker-Zeitung

In Vorbereitung:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Von L. J. Bellamy, B. Sc., Ph. D. – London

Autorisierte Übersetzung von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

Etwa XVI, 272 Seiten mit 30 Abbildungen. 1955. Ganzleinen ca. DM 23,–

Erscheint Sommer 1955

Während das Buch von Brügel in das Gesamtgebiet der Ultrarotpektroskopie einführen will und daher neben der Theorie der ultraroten Molekülspektren auch deren technische Gewinnung und Verwertung zur quantitativen Analyse neben der zur qualitativen und Konstitutionsaufklärung behandelt (soweit es dem Charakter einer Einführung entspricht), befaßt sich das von W. Brügel übersetzte Buch von L. J. Bellamy ganz allein und deshalb ausführlich mit dem zuletzt genannten Teilthema. Die beiden Bücher ergänzen sich daher in besonders glücklicher Weise, indem das von Bellamy unmittelbar an das von Brügel anschließt, während andererseits das von Brügel für das Eindringen in das Gesamtgebiet die notwendigen Grundlagen und Voraussetzungen schafft.

Das Buch von Bellamy ist demgemäß in erster Linie für solche „Auftraggeber der Ultraspektroskopie" gedacht — und welcher Chemiker wird das auf die Dauer nicht sein? — die wissen wollen, was das Ultrarotspektrum bei der Lösung von Problemen der Konstitutionserkennung chemischer Verbindungen zu leisten vermag.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, bei, dessen Beachtung wir unseren Lesern empfehlen.

UN 24 1955

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E. A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)

Von Dr. Fritz Heepe
Wissenschaftlicher Assistent
der Univ. Kinderklinik Göttingen

XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953
Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—

Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweissreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüssenswerte Neuerscheinung.

Klinische Wochenschrift

Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen grossen Leserkreis.

Deutsche medizinische Wochenschrift

Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit dem Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüssen.

Röntgen- und Laboratoriumspraxis

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

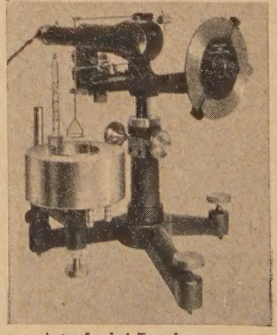
Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 138 und 139 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a